

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月 8日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-231170

[ST.10/C]:

[JP2002-231170]

出 願 人

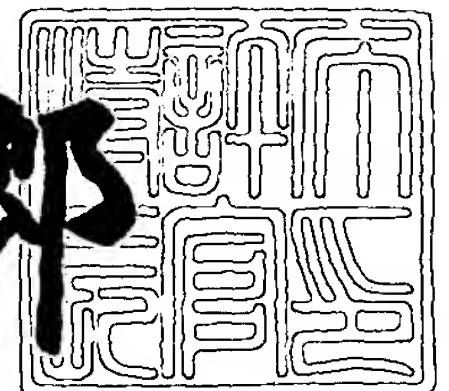
Applicant(s):

コニカ株式会社

2003年 5月 9日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3034698

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2423560

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 1/498 502
G03C 1/74
G03C 1/76
G03C 3/00 585

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 小林 康伸

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

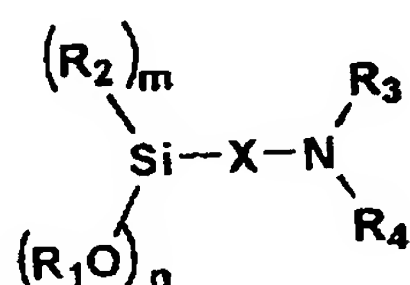
【発明の名称】 熱現像感光材料とこれを用いたロール状熱現像感光材料用包装体及びロール状熱現像感光材料用包装体の製造方法

【特許請求の範囲】

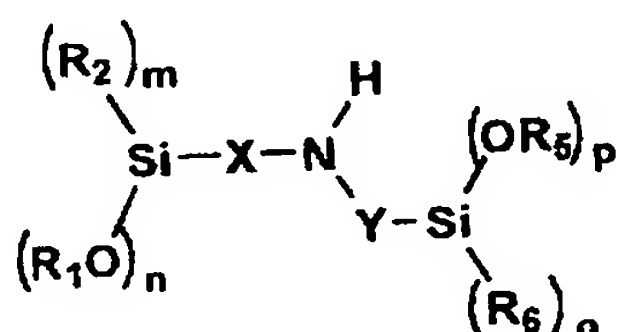
【請求項 1】 支持体上に有機銀粒子、感光性ハロゲン化銀粒子、還元剤及び硬調化剤を含有する熱現像感光材料において、二級または三級アミノ基を有するアルコキシシラン化合物及びポリエチレンイミンを少なくとも 1 種類含有し、該アルコキシシラン化合物が、下記一般式 (1 a) または一般式 (1 b) で表される化合物であることを特徴とする熱現像感光材料。

【化 1】

一般式(1a)



一般式(1b)



〔式中、m、oは各々、0または1、n、pは各々、2または3、X、Yは各々、炭素数1～10の直鎖もしくは分岐している2価の飽和炭化水素基、R₁、R₂、R₅およびR₆は各々、炭素数1～4の直鎖もしくは分岐の飽和炭化水素基、R₃、R₄は各々、水素原子、炭素数1～20の脂肪族基または芳香族基を表し、R₃、R₄のうち少なくとも一つは炭素数1～20の脂肪族基または芳香族基を表し、R₃とR₄は環を形成していても良い。〕

【請求項 2】 前記アルコキシシラン化合物を、画像形成層又は保護層に 1

0 0 ~ 1 0 0 0 m g / m²含有することを特徴とする請求項 1 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 3】 前記ポリエチレンイミンを、バック層又はバック保護層に 1 ~ 1 0 0 m g / m²含有することを特徴とする請求項 1 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 4】 前記アルコキシシラン化合物を 1 0 0 ~ 1 0 0 0 m g / m²と前記ポリエチレンイミンを 1 ~ 1 0 0 m g / m²とを、画像形成層又は保護層に含有することを特徴とする請求項 1 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 5】 前記アルコキシシラン化合物を 1 0 0 ~ 1 0 0 0 m g / m²と前記ポリエチレンイミンを 1 ~ 1 0 0 m g / m²とを、バック層又はバック保護層に含有することを特徴とする請求項 1 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 6】 請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載される熱現像感光材料を遮光性のコア芯に巻き回したロール状熱現像感光材料と、該ロール状熱現像感光材料の両端に設けた遮光性のフランジ部材と、前記ロール状熱現像感光材料の先端に接合した前記ロール状熱現像感光材料の幅よりも広い遮光リーダとを有し、該遮光リーダで前記フランジ部材の周縁部を被覆しながら、前記遮光リーダを前記ロール状熱現像感光材料の外周面に一定の長さを巻き回し、1 0 ~ 2 5 ℃の環境下で内部の絶対湿度が 4 ~ 1 7 g / m²に保持されるように遮光包装したことを特徴とするロール状熱現像感光材料用包装体。

【請求項 7】 前記遮光リーダの水蒸気透過度が 5 g / m² · 2 4 h (4 0 ℃ · 9 0 % R H) 以下であることを特徴とする請求項 6 に記載のロール状熱現像感光材料用包装体。

【請求項 8】 前記コア芯の含水率が 4 質量%以下であることを特徴とする請求項 6 又は 7 に記載のロール状熱現像感光材料用包装体。

【請求項 9】 前記ロール状熱現像感光材料は、巻き取り工程の環境が絶対湿度で 5 ~ 1 5 g / m²、温度が 1 0 ~ 3 0 ℃で製造されていることを特徴とする請求項 6 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のロール状熱現像感光材料用包装体。

【請求項 1 0】 請求項 6 ~ 9 に記載のロール状熱現像感光材料用包装体を、絶対湿度で 5 ~ 1 5 g / m²、温度が 1 0 ~ 3 0 ℃の環境条件で製造すること

を特徴とするロール状熱現像感光材料用包装体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱現像感光材料とロール状熱現像感光材料用包装体及びロール状熱現像感光材料用包装体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来から、印刷製版や医療の分野では、感光材料の湿式処理に伴う廃液が、作業性の上で問題になっており、近年では環境保全、省スペースの観点からも処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザーイメージセッターやレーザーイメージャーにより効率的な露光が可能で、高解像度で鮮明な黒色画像を形成することが出来る光熱写真材料に関する技術が必要とされてきた。この為の技術として熱処理により写真画像を形成するハロゲン化銀感光材料が知られており、これらは例えば、米国特許第3, 152, 904号、同第3, 457, 075号及びD. モーガン (M o r g a n) とB. シェリー (S h e l y) による「熱によって処理される銀システム (T h e r m a l l y P r o c e s s e d S i l v e r S y s t e m s)」、イメージング・プロセッシーズ・アンド・マテリアルズ (I m a g i n g P r o c e s s e s a n d M a t e r i a l s) N e b l e t t e 第8版、スタージ (S t u r g e)、V. ウォールワース (W a l w o r t h)、A. シェップ (S h e p p) 編集、第2頁、1969年等

に開示されている。この様な熱現像感光材料は、還元可能な銀源（例えば有機銀塩）、触媒活性量の光触媒（例えばハロゲン化銀）、及び還元剤を通常有機のバインダーマトリクス中に分散した状態で含有している。熱現像感光材料は常温で安定であるが、露光後高温に加熱した場合に還元可能な銀源（酸化剤として作用する）と還元剤との間の酸化還元反応により銀を生成する。この酸化還元反応は露光で発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の有機銀塩の反応によって生成した銀は黒色像を提供し、これは非露光域と対照をなし、画像の形成がなされる。

【 0 0 0 3 】

この様な熱現像感光材料の使用方法としては例えば、一定の幅に断裁された後、巻き芯に巻き取り、ロール状熱現像感光材料とした後、水蒸気透過度が低い遮光リーダをロール状熱現像感光材料の先端に接合し、遮光リーダをロール状熱現像感光材料の外周面に巻き回し遮光包装し、明室で画像記録装置に装填が出来るような、所謂、明室装填型のロール状熱現像感光材料用包装体（以下、単に包装体とも言う）が知られている。

【 0 0 0 4 】

熱現像感光材料は銀源として有機銀塩が使用されているため、熱現像感光材料の層中に水分が存在した場合は、水分は有機銀塩から銀イオンを解離させ、含有する還元剤との反応を促進させ、製造後の熱現像感光材料の保存時にカブリを増加させたり、階調を変動させる原因の一つとして知られている。

【 0 0 0 5 】

使用前の熱現像感光材料の保存時の性能を改良するために、熱現像感光材料及び熱現像感光材料の包装方法の両面から対策が取られてきた。

【 0 0 0 6 】

熱現像感光材料からの対策としては、例えば、特開平 6 - 3 0 1 1 4 0 号には塗布後の残存溶媒量を一定にすることで、現像温度変動や経時による濃度変動を少なくする技術が開示されている。特開 2 0 0 0 - 3 1 0 8 3 0 には 2 5℃、6 0 % R H の平衡含水率が 0 . 5 質量%以下の支持体を使用し、水分率が 2 質量%以下である塗布液を塗布、乾燥した後の熱現像感光材料の残留溶媒率が 2 . 0 質量%以下とした熱現像感光材料が開示されている。特開平 1 1 - 3 5 2 6 2 3 号には湿度を 2 0 ~ 6 0 % R H の条件で包装する技術が開示されている。

【 0 0 0 7 】

特開 2 0 0 0 - 2 0 6 6 5 3 には酸素透過率 $50 \text{ ml} / \text{atm} \cdot \text{m}^2 \cdot 25^\circ\text{C} \cdot \text{day}$ 以下、水蒸気透過度 $10 \text{ g} / \text{atm} \cdot \text{m}^2 \cdot 25^\circ\text{C} \cdot \text{day}$ 以下の包装材料で包装する技術が開示されている。

【 0 0 0 8 】

しかしながら熱現像感光材料中の溶媒量を少なくしたり、水蒸気透過度が低い

包装材料を使用し低湿度で包装したり調整するだけでは、使用前の熱現像感光材料の保存時のカブリ増加及び画質変動を防止するのに十分でないのが実状である。

【 0 0 0 9 】

このため、使用前の熱現像感光材料の保存時の性能を維持するために冷蔵保存をしたり、一定の湿度を維持した環境に保存したりして煩雑な管理をしているため、これらの煩雑な管理を必要としない使用前の熱現像感光材料の保存時の性能が安定した熱現像感光材料及び包装体の開発が望まれていた。

【 0 0 1 0 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、使用前の熱現像感光材料の保存時のカブリ増加、階調変動を押さえた熱現像感光材料とこれらの熱現像感光材料を遮光性のコア芯に巻き回したロール状熱現像感光材料用包装体及び包装体の製造方法を提供することである。

【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段】

本発明の上述の目的は、以下の構成により達成された。

【 0 0 1 2 】

1) 支持体上に有機銀粒子、感光性ハロゲン化銀粒子、還元剤及び硬調化剤を含有する熱現像感光材料において、二級または三級アミノ基を有するアルコキシシラン化合物及びポリエチレンイミンを少なくとも1種類含有し、該アルコキシシラン化合物が、前記一般式(1a)または一般式(1b)で表される化合物であることを特徴とする熱現像感光材料。

【 0 0 1 3 】

2) 前記アルコキシシラン化合物を、画像形成層又は保護層に100～1000mg/m²含有することを特徴とする1)に記載の熱現像感光材料。

【 0 0 1 4 】

3) 前記ポリエチレンイミンを、バック層又はバック保護層に1～100mg/m²含有することを特徴とする1)に記載の熱現像感光材料。

【 0 0 1 5 】

4) 前記アルコキシシラン化合物を $100 \sim 1000 \text{ mg/m}^2$ と前記ポリエチレンイミンを $1 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ とを、画像形成層又は保護層に含有することを特徴とする 1) に記載の熱現像感光材料。

【 0 0 1 6 】

5) 前記アルコキシシラン化合物を $100 \sim 1000 \text{ mg/m}^2$ と前記ポリエチレンイミンを $1 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ とを、バック層又はバック保護層に含有することを特徴とする 1) に記載の熱現像感光材料。

【 0 0 1 7 】

6) 1) ～ 5) の何れか 1 項に記載される熱現像感光材料を遮光性のコア芯に巻き回したロール状熱現像感光材料と、該ロール状熱現像感光材料の両端に設けた遮光性のフランチ部材と、前記ロール状熱現像感光材料の先端に接合した前記ロール状熱現像感光材料の幅よりも広い遮光リーダとを有し、該遮光リーダで前記フランチ部材の周縁部を被覆しながら、前記遮光リーダを前記ロール状熱現像感光材料の外周面に一定の長さを巻き回し、 $10 \sim 25^\circ\text{C}$ の環境下で内部の絶対湿度が $4 \sim 17 \text{ g/m}^2$ に保持されるように遮光包装したことを特徴とするロール状熱現像感光材料用包装体。

【 0 0 1 8 】

7) 前記遮光リーダの水蒸気透過度が $5 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ ($40^\circ\text{C} \cdot 90\% \text{ RH}$) 以下であることを特徴とする 6) に記載のロール状熱現像感光材料用包装体。

【 0 0 1 9 】

8) 前記コア芯の含水率が 4 質量% 以下であることを特徴とする 6) 又は 7) に記載のロール状熱現像感光材料用包装体。

【 0 0 2 0 】

9) 前記ロール状熱現像感光材料は、巻き取り工程の環境が絶対湿度で $5 \sim 15 \text{ g/m}^2$ 、温度が $10 \sim 30^\circ\text{C}$ で製造されていることを特徴とする 6) ～ 8) のいずれか 1 項に記載のロール状熱現像感光材料用包装体。

【 0 0 2 1 】

10) 6) ~ 9) に記載のロール状熱現像感光材料用包装体を、絶対湿度で $5 \sim 15 \text{ g/m}^2$ 、温度が $10 \sim 30^\circ\text{C}$ の環境条件で製造することを特徴とするロール状熱現像感光材料用包装体の製造方法。

【 0 0 2 2 】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の熱現像感光材料について説明する。本発明の熱現像感光材料は、支持体の片面に有機銀塩、感光性ハロゲン化銀、還元剤、マツト材等を含有する画像形成層と、画像形成層の上に積層した保護層と、画像形成層とは反対の面には搬送性確保や、保護層とのブロッキング防止等のためのバッキング層と、バッキング層の上に積層したバッキング保護層とを有している。

【 0 0 2 3 】

支持体と画像形成層との間に下引層を設置してもよく、又、画像形成層と下引層の間に中間層を設置してもよい。これら各層は単一層でも良いし、組成が同一あるいは異なる少なくとも2層で形成しても良い。

【 0 0 2 4 】

本発明の熱現像感光材料は、二級または三級アミノ基を有するアルコキシシラン化合物とポリエチレンイミンを共存して含有することを特徴としており、これにより、使用前の熱現像感光材料の保存時におけるカブリ増加、階調変動を押さえた熱現像感光材料である。

【 0 0 2 5 】

本発明で共存して使用するとは、本発明の熱現像感光材料を構成している画像形成層、保護層、バッキング層、バッキング保護層の何れかの層中に二級あるいは三級アミノ基を有するアルコキシシラン化合物及びポリエチレンイミンを含有して使用することを意味する。例えば、二級あるいは三級アミノ基を有するアルコキシシラン化合物とポリエチレンイミンを同じ層に含有して使用しても良いし、各々を別の層に含有して使用してもかまわない。

【 0 0 2 6 】

アルコキシシラン化合物を含有させる特に好ましい層としては画像形成層又は保護層が挙げられ、ポリエチレンイミンを含有させる特に好ましい層としてはバ

ッキング層又はバックング保護層が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

アルコキシシラン化合物の画像形成層又は保護層への添加量は $100 \sim 1000 \text{ mg/m}^2$ 、好ましくは $300 \sim 950 \text{ mg/m}^2$ の範囲である。 100 mg/m^2 未満の場合は、アルコキシシラン化合物の種類によっては添加量が少なく効果が見られず、 1000 mg/m^2 を越えた場合は、アルコキシシラン化合物の種類によっては階調安定の効果が大き過ぎ、カブリの増加を引き起こす場合がある。勿論、同じ量をバックング層又はバックング保護層にポリエチレンイミンと共存して含ませてもかまわない。

【 0 0 2 8 】

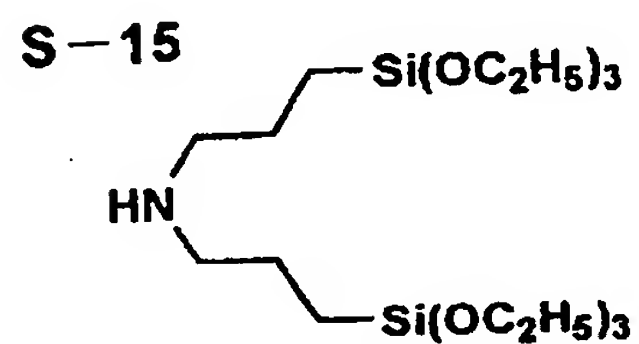
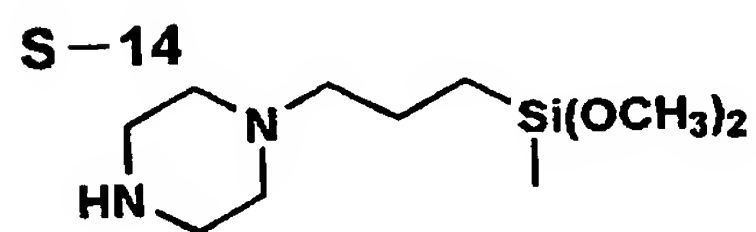
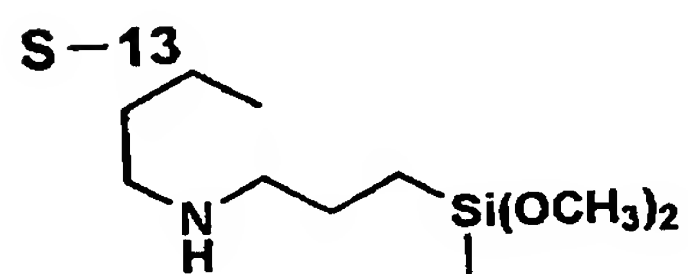
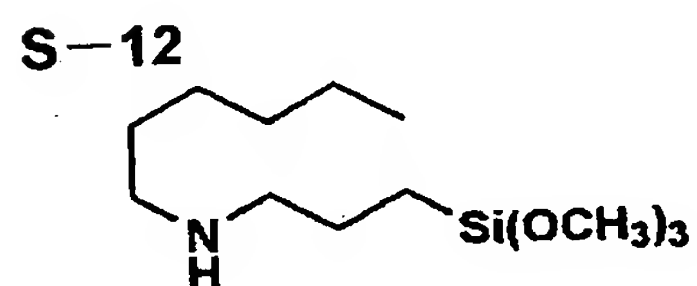
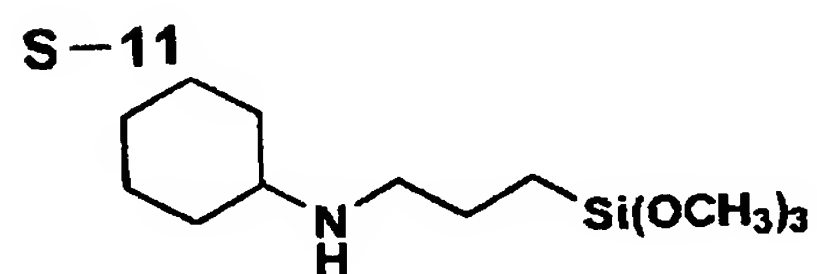
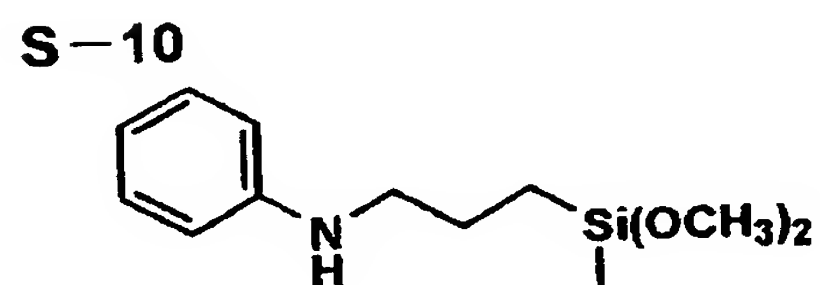
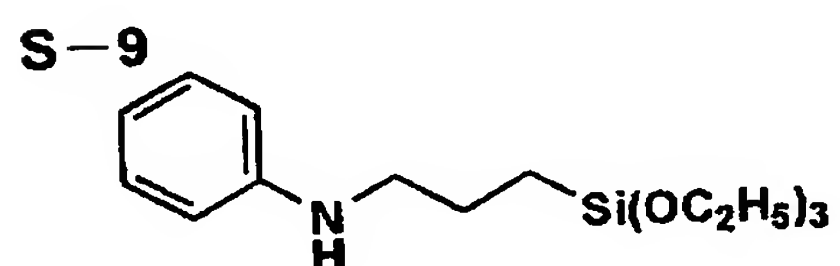
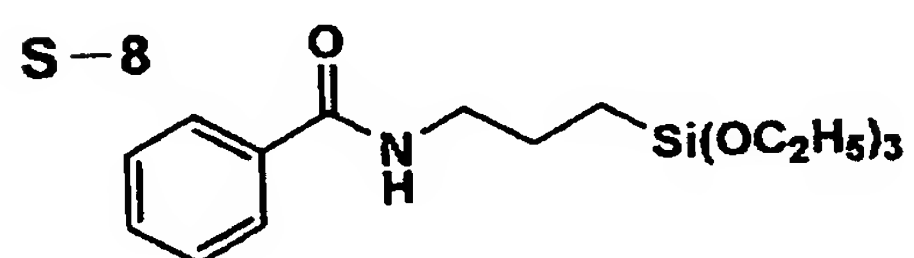
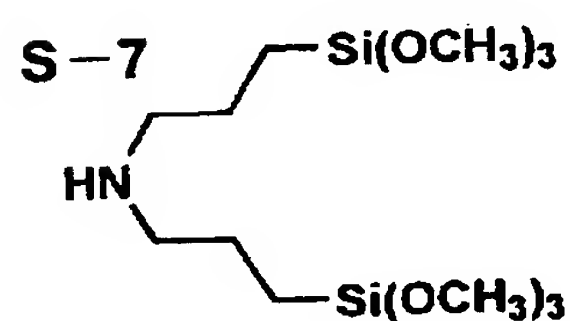
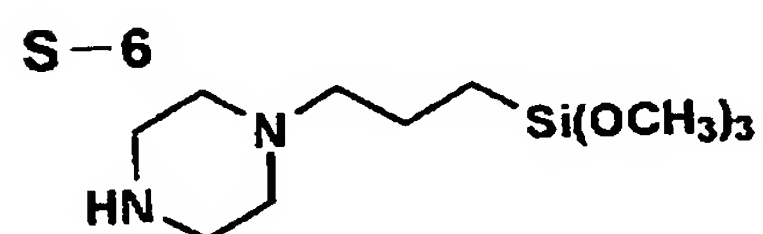
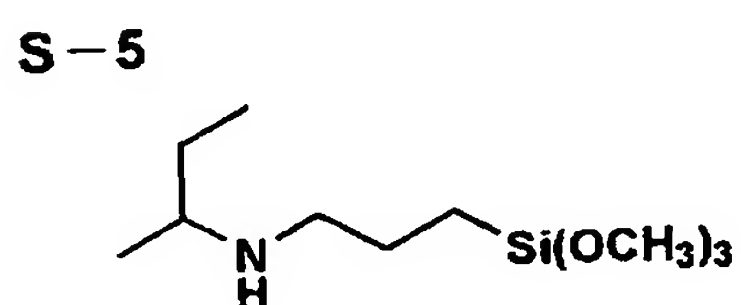
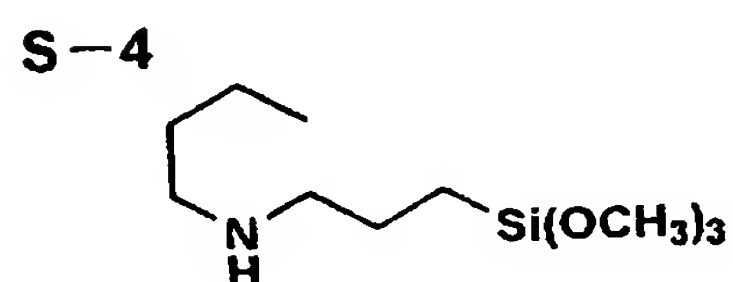
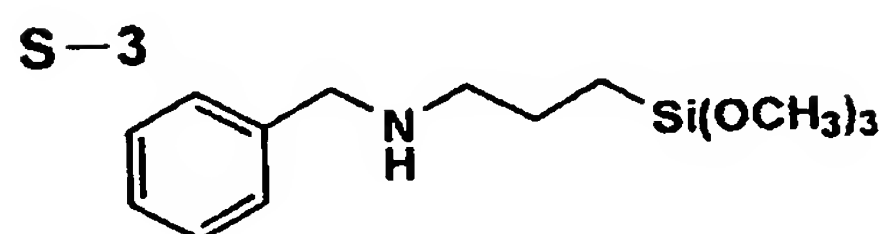
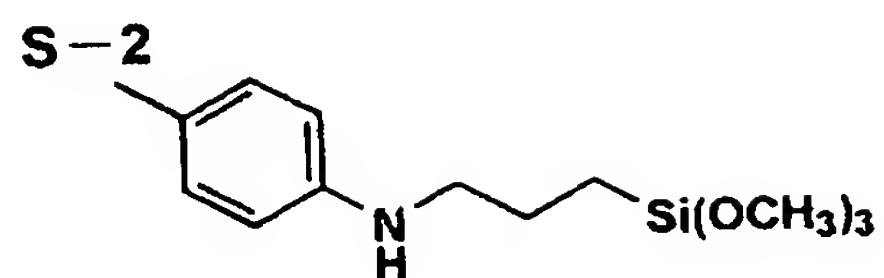
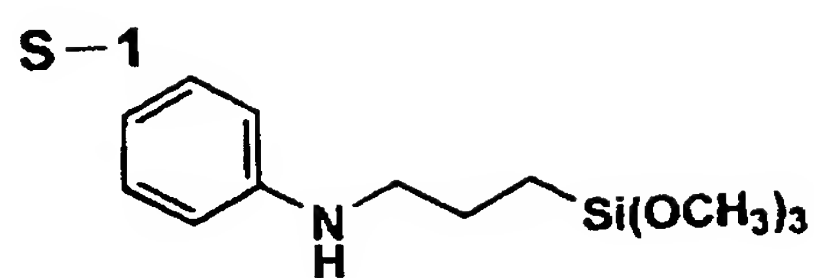
ポリエチレンイミンのバックング層又はバックング保護層への添加量は $1 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ 、好ましくは $5 \sim 50 \text{ mg/m}^2$ の範囲である。 1 mg/m^2 未満の場合は、同様に添加量が少なくカブリ抑制の効果が見られず 100 mg/m^2 を越えた場合はカブリ抑制の効果が大き過ぎ、階調が劣化する場合がある。勿論、同じ量を画像形成層又は保護層にアルコキシシラン化合物と共存して含ませてもかまわない。

【 0 0 2 9 】

二級あるいは三級アミノ基を有するアルコキシシラン化合物としては下記に記載するようなものを挙げることができるが、本発明においては、これらの化合物に限定されない。

【 0 0 3 0 】

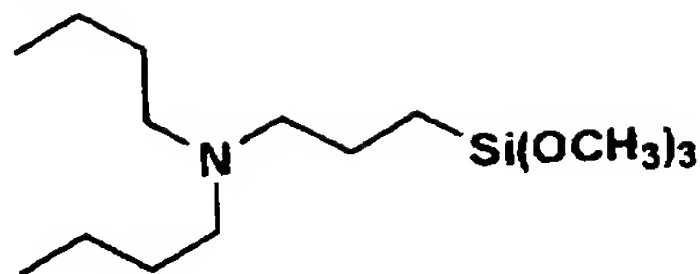
【化 2】



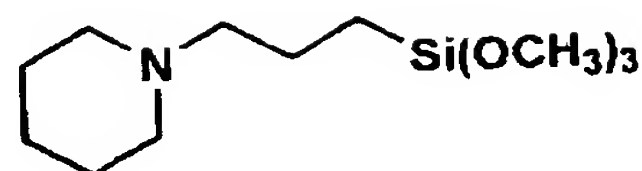
【0031】

【化 3】

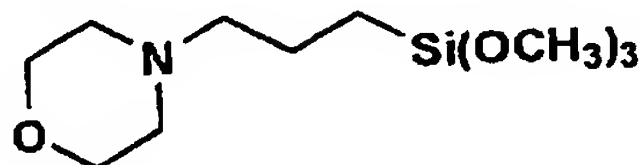
S-16



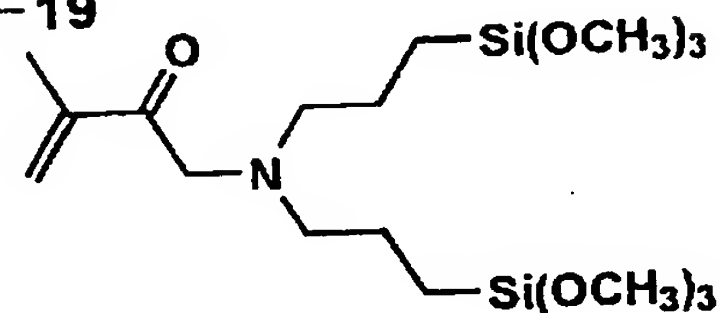
S-17



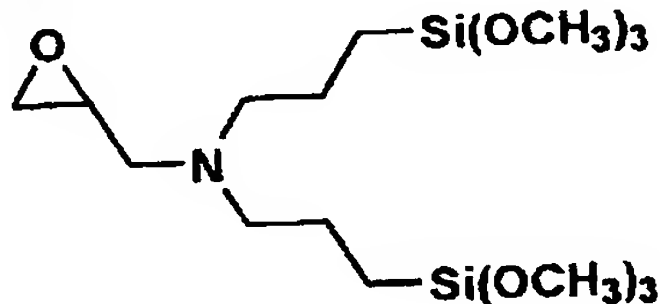
S-18



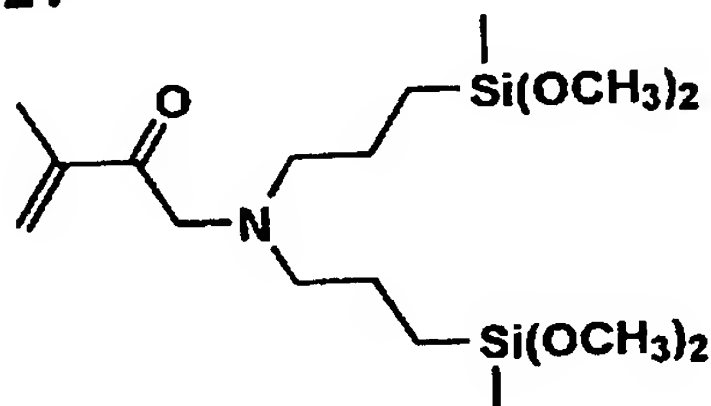
S-19



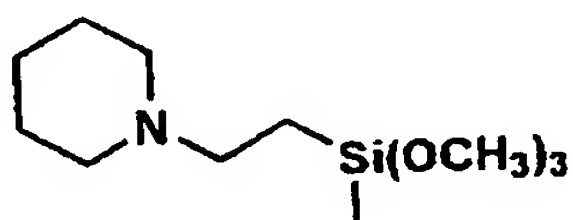
S-20



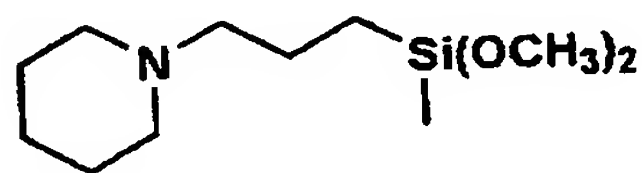
S-21



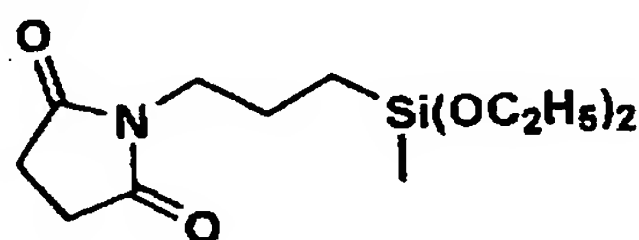
S-22



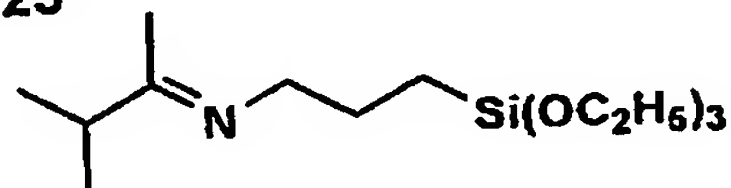
S-23



S-24



S-25



【0032】

また、上述で例示した二級あるいは三級アミノ基を有するアルコキシシラン化合物の中でも、特に前記一般式（1 a）または上記一般式（1 b）で表される化合物をポリエチレンイミンと共存して使用することで、使用前の熱現像感光材料を保存したときに生ずる未露光部の濃度上昇及び階調変動を抑制するため好ましい。

【0033】

前記一般式 (1 a)、(1 b) について説明する。X、Y で表される炭素数 1 ~ 1 0 の直鎖もしくは分岐している 2 価の飽和炭化水素基としては、例えば、メチレン、ジメチレン、プロピレン、ペンタメチレン、デカメチレン等が挙げられる。これらの基は、置換基を有していても良い。

【0 0 3 4】

R₁、R₂、R₅ および R₆ で表される炭素数 1 ~ 4 の直鎖もしくは分岐の飽和炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。これらの基は、置換基を有していても良い。

【0 0 3 5】

R₃、R₄ で表される炭素数 1 ~ 2 0 の脂肪族基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0 0 3 6】

R₃、R₄ で表される芳香族基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0 0 3 7】

R₃ と R₄ によって形成される環としては、ピロリジン、ピロリン、イミダゾリジン、イミダゾリン、ピラゾリン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン等が挙げられる。

【0 0 3 8】

ポリエチレンイミンとしては、いかなる構造のものでも使用できるが、一級、二級、三級アミンを含む分岐構造を有していることが好ましい。分子量としては数平均分子量 (M_n) で 2 0 0 ~ 4 0 0 0 0 が好ましく、より好ましくは 3 0 0 ~ 5 0 0 0 である。2 0 0 未満の場合は、熱によって拡散し、効果が弱まる場合がある。4 0 0 0 0 を越えた場合は、素材の粘性が著しく高くなることにより取り扱い性が劣り、生産し難くなる場合がある。

【0 0 3 9】

一級、二級、三級アミンの比率としては、それぞれ 2 0 ~ 5 0 % の範囲にあることが好ましい。2 0 % 未満の場合は、カブリ抑制の効果が弱まり、十分な効果

が発揮されない場合がある。50%を越えた場合も同様である。

【0040】

一級、二級、三級アミンを含む分岐構を有するポリエチレンイミンとしては下記に記載するようなものを挙げるができるが、本発明においては、これらの化合物に限定されない。例えば、日本触媒（株）社製 EPOMIN SP-006、EPOMIN SP-012、EPOMIN SP-103、BASF社製 Lupasol FG、Lupasol WF等が挙げられる。

【0041】

本発明に係る画像形成層には還元可能な銀源である有機銀塩を含有しており、有機銀塩としては還元可能な銀イオン源を含有する有機酸及びヘテロ有機酸の銀塩、特に長鎖（10～30、好ましくは5～25の炭素原子数）の脂肪族カルボン酸及び含窒素複素環カルボン酸が好ましい。配位子が、4.0～10.0の銀イオンに対する総安定定数を有する有機又は無機の銀塩錯体も有用である。好適な銀塩の例は、Research Disclosure 第17029及び29963に記載されており、次のものがある。例えば、有機酸の塩（例えば、没食子酸、シュウ酸、ベヘン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の塩）；銀のカルボキシアルキルチオ尿素塩（例えば、1-（3-カルボキシプロピル）チオ尿素、1-（3-カルボキシプロピル）-3,3-ジメチルチオ尿素等）；アルデヒドとヒドロキシ置換芳香族カルボン酸とのポリマー反応生成物の銀錯体（例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒドのようなアルデヒド類とサリチル酸、ベンジル酸3,5-ジヒドロキシ安息香酸、5,5-チオジサリチル酸のようなヒドロキシ置換酸類）；チオン類の銀塩又は錯体（例えば、3-（2-カルボキシエチル）-4-ヒドロキシメチル-4-チアゾリン-2-チオン及び3-カルボキシメチル-4-メチル-4-チアゾリン-2-チオン）；イミダゾール、ピラゾール、ウラゾール、1,2,4-チアゾール及び1H-テトラゾール、3-アミノ-5-ベンジルチオ-1,2,4-トリアゾール及びベンゾトリアゾールから選択される窒素酸と銀との錯体または塩；サッカリン、5-クロロサリチルアルドキシム等の銀塩；メルカプチド類の銀塩等が挙げられる。好ましい銀源はベヘン酸銀、アラキジン酸銀および／またはステア

リン酸銀である。

【 0 0 4 2 】

有機銀塩は、水溶性銀化合物と銀と錯形成する化合物を混合することにより得られるが、正混合法、逆混合法、同時混合法、特開平 9 - 1 2 7 6 4 3 号公報に記載されている様なコントロールダブルジェット法等が好ましく用いられる。例えば、有機酸にアルカリ金属塩（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）を加えて有機酸アルカリ金属塩ソープ（例えば、ベヘン酸ナトリウム、アラキジン酸ナトリウムなど）を作製した後に、コントロールダブルジェットにより、前記ソープと硝酸銀などを添加して有機銀塩の結晶を作製する。その際にハロゲン化銀粒子を混在させてもよい。

【 0 0 4 3 】

本発明に係る有機銀塩は、平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下でありかつ単分散であることが好ましい。有機銀塩の平均粒径とは、有機銀塩の粒子が例えば球状、棒状、或いは平板状の粒子の場合には、有機銀塩粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。平均粒径は好ましくは $0.01 \mu\text{m} \sim 0.8 \mu\text{m}$ 、特に $0.05 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$ が好ましい。また単分散とは、ハロゲン化銀の場合と同義であり、好ましくは単分散度が $1 \sim 30$ である。本発明においては、有機銀塩が平均粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の単分散粒子であることがより好ましく、この範囲にすることで濃度の高い画像が得られる。さらに有機銀塩は平板状粒子が全有機銀の 60% 以上有することが好ましい。本発明において平板状粒子とは平均粒径と厚さの比、いわゆる下記式で表されるアスペクト比（AR と略す）が 3 以上のものをいう。

【 0 0 4 4 】

$$\text{AR} = \text{平均粒径} (\mu\text{m}) / \text{厚さ} (\mu\text{m})$$

このような有機銀粒子は必要に応じバインダーや界面活性剤などと共に予備分散した後、メディア分散機または高圧ホモジナイザなどで分散粉碎することが好ましい。上記予備分散にはアンカー型、プロペラ型等の一般的攪拌機や高速回転遠心放射型攪拌機（ディゾルバ）、高速回転剪断型攪拌機（ホモミキサ）を使用することができる。また、上記メディア分散機としては、ボールミル、遊星ボールミル、振動ボールミルなどの転動ミルや、媒体攪拌ミルであるビーズミル、ア

トライター、その他バスケットミルなどを用いることが可能であり、高圧ホモジナイザとしては壁、プラグなどに衝突するタイプ、液を複数に分けてから高速で液同士を衝突させるタイプ、細いオリフィスを通過させるタイプなど様々なタイプを用いることができる。

【 0 0 4 5 】

本発明に係る有機銀粒子を分散する際に用いられる装置類において、該有機銀粒子が接触する部材の材質としてジルコニア、アルミナ、窒化珪素、窒化ホウ素などのセラミックス類またはダイヤモンドを用いることが好ましく、特にジルコニアを用いることが好ましい。

【 0 0 4 6 】

本発明に係る有機銀粒子は銀 1 g あたり 0. 0 1 m g ~ 0. 5 m g のジルコニウムを含有することが好ましく、特に好ましくは 0. 0 1 m g ~ 0. 3 m g のジルコニウムを含有する場合である。上記分散をおこなう際の、バインダー濃度、予備分散方法、分散機運転条件、分散回数などを最適化することは、本発明に用いられる有機銀塩粒子を得る方法として非常に好ましい。

【 0 0 4 7 】

本発明に係る画像形成層に含有されるハロゲン化銀粒子は光センサーとして機能するものである。本発明においては、画像形成後の白濁を低く抑えるため、および良好な画質を得るために平均粒子サイズが小さい方が好ましく、平均粒子サイズが好ましくは 0. 0 3 μ m 以下、より好ましくは 0. 0 1 ~ 0. 0 3 μ m の範囲である。

【 0 0 4 8 】

尚、本発明の熱現像感光材料に用いるハロゲン化銀粒子は前記有機銀塩調製時に同時に作製されるか、または前記有機銀塩調製時に該ハロゲン化銀粒子を混在させて調製することにより、有機銀塩に融着した状態でハロゲン化銀粒子を形成させて微小粒子のいわゆる *i n s i t u* 銀とするのが好ましい。なお、上記ハロゲン化銀粒子の平均粒子径の測定方法は、電子顕微鏡により 5 0 0 0 0 倍で撮影し、それぞれのハロゲン化銀粒子の長辺と短辺を実測し、1 0 0 個の粒子を測定し、平均したものを平均粒径とする。

【 0 0 4 9 】

ここで、上記粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体或いは八面体のいわゆる正常晶である場合には、ハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。又、正常晶でない場合、例えば、球状、棒状、或いは平板状の粒子の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。またハロゲン化銀粒子は単分散であることが好ましい。ここでいう単分散とは、下記式で求められる単分散度が40%以下をいう。更に好ましくは30%以下であり、特に好ましくは0.1～20%となる粒子である。

【 0 0 5 0 】

$$\text{単分散度} = (\text{粒径の標準偏差}) / (\text{粒径の平均値}) \times 100$$

本発明に係るハロゲン化銀粒子は平均粒径0.01～0.03 μm で、かつ単分散粒子であることがより好ましく、この範囲にすることで画像の粒状性も向上する。ハロゲン化銀粒子の形状については、特に制限はないが、ミラー指数〔100〕面の占める割合が高いことが好ましく、この割合が50%以上、更には70%以上、特に80%以上であることが好ましい。ミラー指数〔100〕面の比率は、増感色素の吸着における〔111〕面と〔100〕面との吸着依存性を利用したT. Tani; J. Imaging Sci., 29, 165 (1985)により求めることができる。

【 0 0 5 1 】

又、もう一つの好ましいハロゲン化銀粒子の形状は、平板粒子である。ここでいう平板粒子とは、投影面積の平方根を粒径 $r \mu\text{m}$ として、垂直方向の厚みを $h \mu\text{m}$ とした場合のアスペクト比 $= r / h$ が3以上のものをいう。その中でもアスペクト比が3～50が好ましい。また粒径は0.03 μm 以下であることが好ましく、さらに0.01～0.03 μm が好ましい。これらの製法は米国特許第5,264,337号、同5,314,798号、同5,320,958号等の各明細書に記載されており、容易に目的の平板状粒子を得ることができる。本発明においてこれらの平板状粒子を用いた場合、さらに画像の鮮鋭性も向上する。

【 0 0 5 2 】

ハロゲン化銀粒子の組成としては特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭

化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀のいずれであってもよい。本発明に用いられる写真乳剤は、P. Glafkides 著 Chimie et Physique Photographique (Paul Montel 社刊、1967 年)、G. F. Duffin 著 Photographic Emulsion Chemistry (The Focal Press 刊、1966 年)、V. L. Zelikman et al 著 Making and Coating Photographic Emulsion (The Focal Press 刊、1964 年) 等に記載された方法を用いて調製することができる。

【0053】

本発明に係るハロゲン化銀粒子には、照度不軌改良や改良調整のために、元素周期律表の 6 族から 10 族に属する金属のイオン又は錯体イオンを含有することが好ましい。上記の金属としては、W、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Au が好ましい。

【0054】

ハロゲン化銀粒子は、ヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている方法の水洗により脱塩することができるが、本発明においては脱塩しなくてもよい。

【0055】

本発明に係るハロゲン化銀粒子は、化学増感されていることが好ましい。好ましい化学増感法としては、当業界でよく知られているように硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法、金化合物や白金、パラジウム、イリジウム化合物等の貴金属増感法や還元増感法を用いることができる。

【0056】

本発明に係るハロゲン化銀粒子及び有機銀塩の総量は、熱現像感光材料の失透を防ぐために、銀量に換算して 1 m^2 当たり $0.3 \sim 2.2\text{ g}$ が好ましく、 $0.5\text{ g} \sim 1.5\text{ g}$ がより好ましい。この範囲にすることで硬調な画像が得られる。また銀総量に対するハロゲン化銀の量は、質量比で 50% 以下、好ましくは 25% 以下、更に好ましくは $0.1 \sim 15\%$ の間である。

【0057】

本発明に係るハロゲン化銀粒子は350～450 μm に光の極大吸収を有し、特に増感色素を有してなくてもよいが、必要に応じて含有させてもよい。

【0058】

本発明に係わる画像形成層又は保護層に含有される好適な還元剤の例は、米国特許第3,770,448号、同3,773,512号、同3,593,863号等の各明細書及びResearch Disclosure第17029及び29963に記載されており、次のものが挙げられる。

【0059】

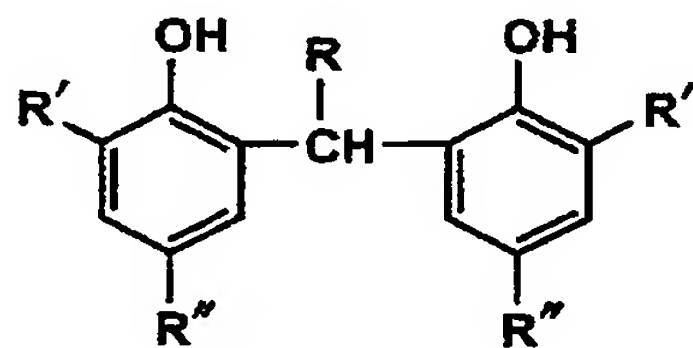
アミノヒドロキシシクロアルケノン化合物（例えば、2-ヒドロキシ-3-ピペリジノ-2-シクロヘキセノン）；還元剤の前駆体としてアミノレダクトン類（reductones）エステル（例えば、ピペリジノヘキソースレダクトンモノアセテート）；N-ヒドロキシ尿素誘導体（例えば、N-p-メチルフェニル-N-ヒドロキシ尿素）；アルデヒド又はケトンのヒドラゾン類（例えば、アントラセンアルデヒドフェニルヒドラゾン）；ホスファールアミドフェノール類；ホスファールアミドアニリン類；ポリヒドロキシベンゼン類（例えば、ヒドロキノン、*t*-ブチル-ヒドロキノン、イソプロピルヒドロキノン及び（2,5-ジヒドロキシ-フェニル）メチルスルホン）；スルフヒドロキサム酸類（例えば、ベンゼンスルフヒドロキサム酸）；スルホンアミドアニリン類（例えば、4-（N-メタンスルホンアミド）アニリン）；2-テトラゾリルチオヒドロキノン類（例えば、2-メチル-5-（1-フェニル-5-テトラゾリルチオ）ヒドロキノン）；テトラヒドロキノキサリン類（例えば、1,2,3,4-テトラヒドロキノキサリン）；アミドオキシム類；アジン類；脂肪族カルボン酸アリールヒドラザイド類とアスコルビン酸の組み合わせ；ポリヒドロキシベンゼンとヒドロキシルアミンの組み合わせ；レダクトン及び／又はヒドラジン；ヒドロキサン酸類；アジン類とスルホンアミドフェノール類の組み合わせ； α -シアノフェニル酢酸誘導体；ビス- β -ナフトールと1,3-ジヒドロキシベンゼン誘導体の組み合わせ；5-ピラゾロン類；スルホンアミドフェノール還元剤；2-フェニルインダン-1,3-ジオン等；クロマン；1,4-ジヒドロピリジン類（例えば、2,6-ジメトキシ-3,5-ジカルボエトキシ-1,4-ジヒドロピリジン）；

ビスフェノール類（例えば、ビス（2-ヒドロキシ-3-*t*-ブチル-5-メチルフェニル）メタン、ビス（6-ヒドロキシ-*m*-トリ）メシトール（*mesitol*）、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロパン、4, 4-エチリデン-ビス（2-*t*-ブチル-6-メチルフェノール））、紫外線感応性アスコルビン酸誘導体；ヒンダードフェノール類；3-ピラゾリドン類。中でも特に好ましい還元剤は、ヒンダードフェノール類である。ヒンダードフェノール類としては、下記一般式（A）で表される化合物が挙げられる。

【0060】

【化4】

一般式(A)



【0061】

式中、Rは水素原子、又は炭素原子数1～10のアルキル基（例えば、 $-C_4H_9$ 、2, 4, 4-トリメチルペンチル）を表し、R' 及びR'' は炭素原子数1～5のアルキル基（例えば、メチル、エチル、*t*-ブチル）を表す。

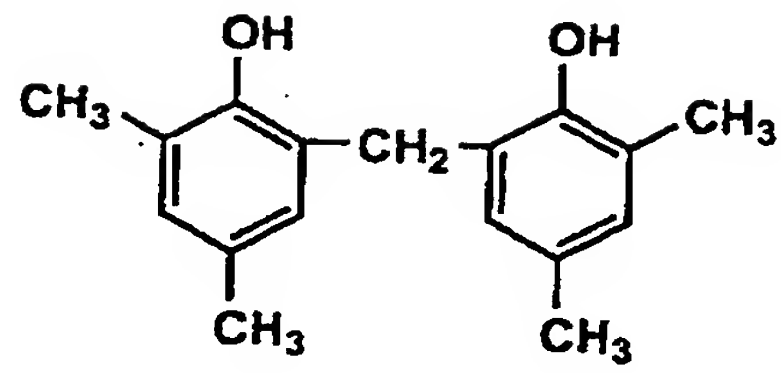
【0062】

一般式（A）で表される化合物の具体例を以下に示す。ただし、本発明は、以下の化合物に限定されるものではない。

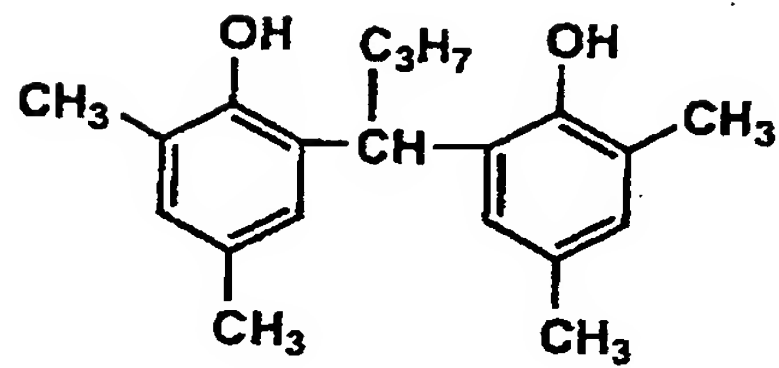
【0063】

【化 5】

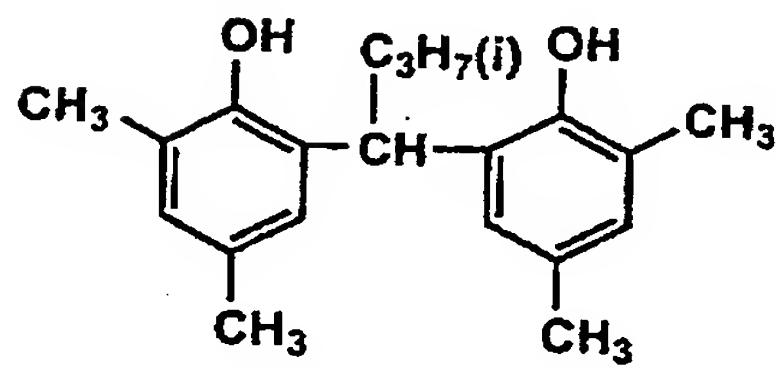
A-1



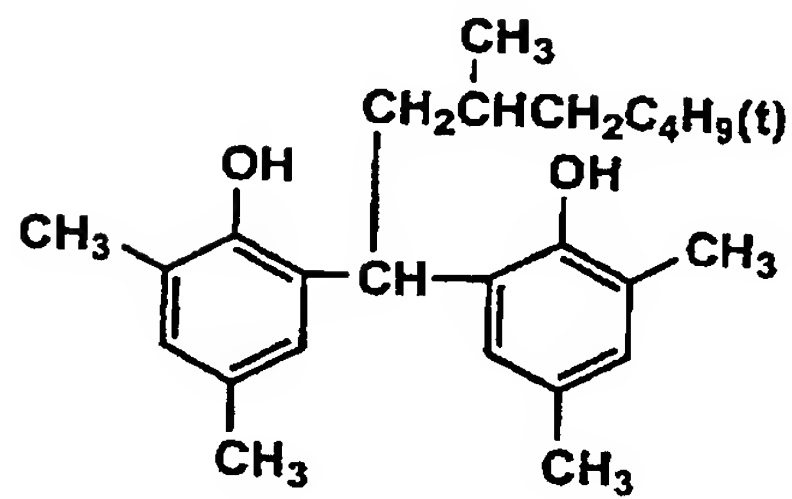
A-2



A-3



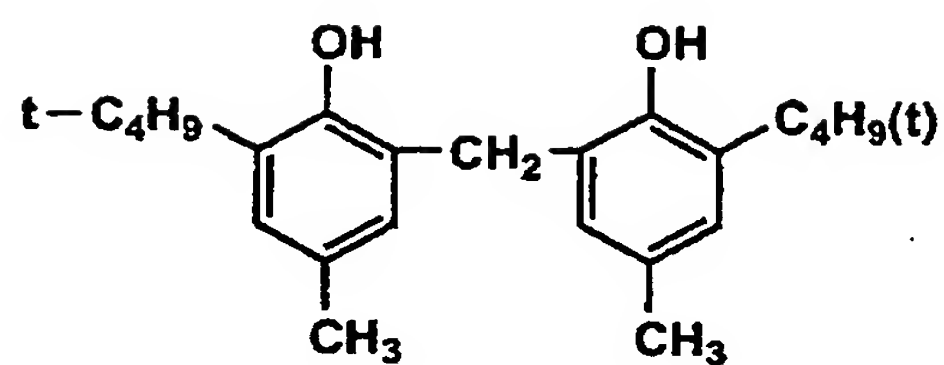
A-4



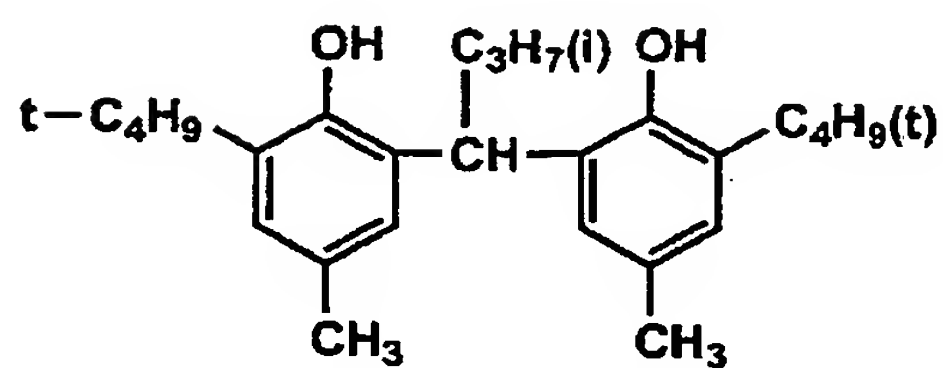
【 0 0 6 4 】

【化 6】

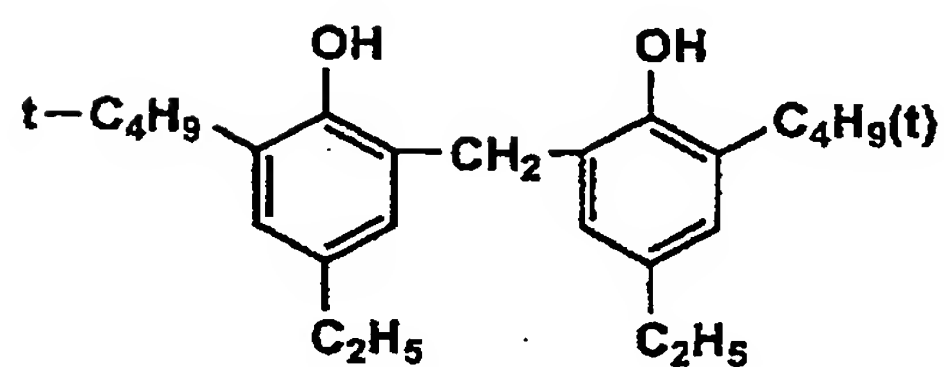
A-5



A-6



A-7



【 0 0 6 5 】

前記一般式 (A) で表される化合物を始めとする還元剤の使用量は、好ましくは銀 1 モル当り $1 \times 10^{-2} \sim 10$ モル、特に $1 \times 10^{-2} \sim 1.5$ モルである。又、この量の範囲内において、上述した還元剤は少なくとも 2 種併用されてもよい。

【 0 0 6 6 】

本発明に係る画像形成層または画像形成層の上に積層した保護層に用いられる
 硬調化剤としてのヒドラジン化合物としては、Research Disclosure
 Item 23515 (1983年11月号、P. 346) 及びそこ
 に引用された文献の他、米国特許第4, 080, 207号、同第4, 269, 9
 29号、同第4, 276, 364号、同第4, 278, 748号、同第4, 38
 5, 108号、同第4, 459, 347号、同第4, 478, 928号、同第4
 , 560, 638号、同第4, 686, 167号、同第4, 912, 016号、
 同第4, 988, 604号、同第4, 994, 365号、同第5, 041, 35
 5号、同第5, 104, 769号、英国特許第2, 011, 391B号、欧州特
 許第217, 310号、同第301, 799号、同第356, 898号、特開昭
 60-179734号、同61-170733号、同61-270744号、同
 62-178246号、同62-270948号、同63-29751号、同6
 3-32538号、同63-104047号、同63-121838号、同63
 -129337号、同63-223744号、同63-234244号、同63
 -234245号、同63-234246号、同63-294552号、同63
 -306438号、同64-10233号、特開平1-90439号、同1-1
 00530号、同1-105941号、同1-105943号、同1-2761
 28号、同1-280747号、同1-283548号、同1-283549号
 、同1-285940号、同2-2541号、同2-77057号、同2-13
 9538号、同2-196234号、同2-196235号、同2-19844
 0号、同2-198441号、同2-198442号、同2-220042号、
 同2-221953号、同2-221954号、同2-285342号、同2-
 285343号、同2-289843号、同2-302750号、同2-304
 550号、同3-37642号、同3-54549号、同3-125134号、
 同3-184039号、同3-240036号、同3-240037号、同3-
 259240号、同3-280038号、同3-282536号、同4-511
 43号、同4-56842号、同4-84134号、同2-230233号、同
 4-96053号、同4-216544号、同5-45761号、同5-457
 62号、同5-45763号、同5-45764号、同5-45765号、同6

- 2 8 9 5 2 4 号、同 9 - 1 6 0 1 6 4 号等の各公報に記載されたものを挙げる
ことができる。

【 0 0 6 7 】

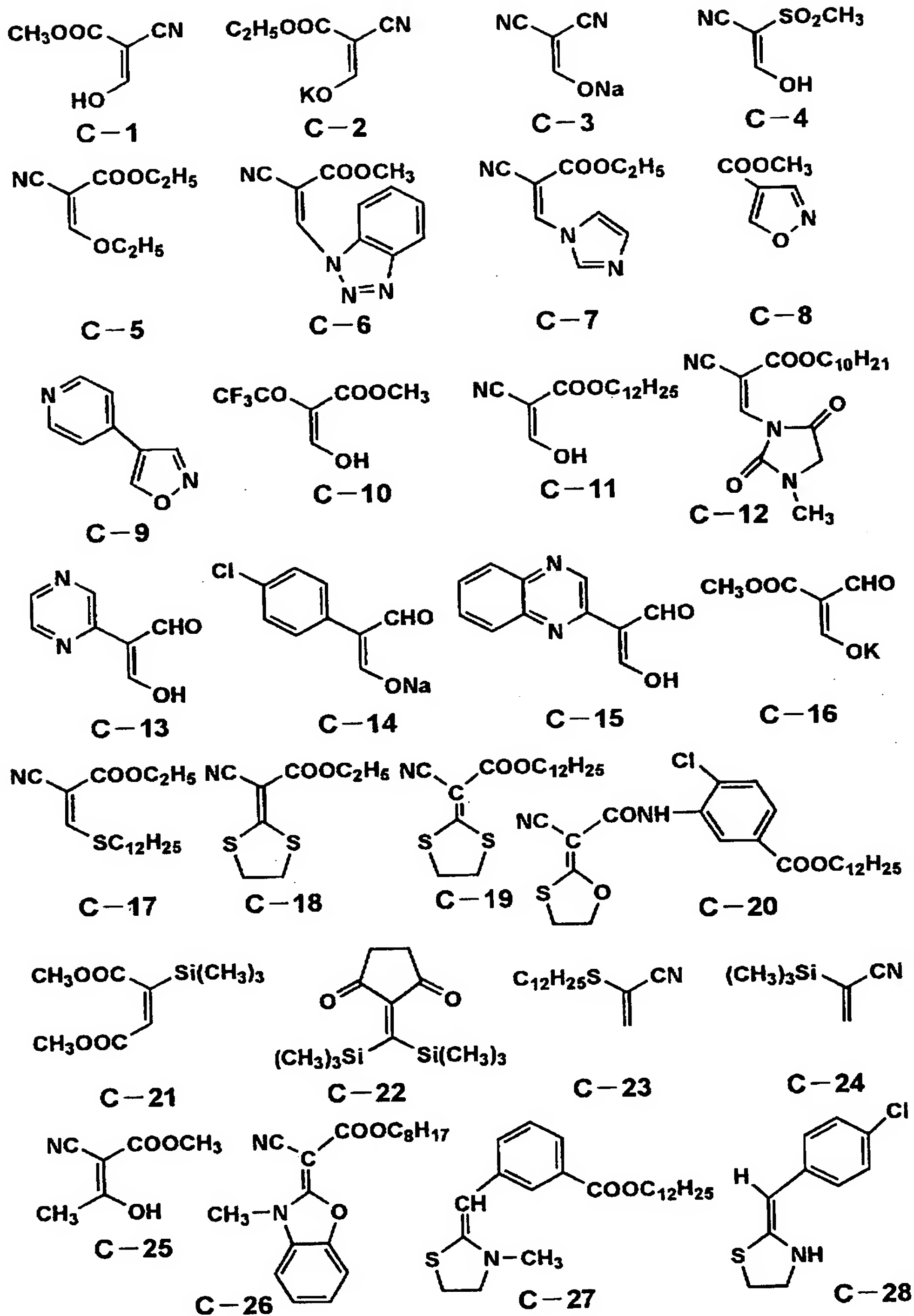
この他にも、特公平 6 - 7 7 1 3 8 号公報に記載の（化 1）で表される化合物
で、具体的には同公報 3 頁、4 頁に記載された化合物、特公平 6 - 9 3 0 8 2 号
公報に記載された一般式（1）で表される化合物で具体的には同公報 8 頁～1 8
頁に記載の 1 ～ 3 8 の化合物、特開平 6 - 2 3 0 4 9 号公報に記載の一般式（4
）、（5）及び（6）で表される化合物で、具体的には同公報 2 5 頁、2 6 頁に
記載の化合物 4 - 1 ～ 4 - 1 0、2 8 頁～3 6 頁に記載の化合物 5 - 1 ～ 5 - 4
2、及び 3 9 頁、4 0 頁に記載の化合物 6 - 1 ～ 6 - 7、特開平 6 - 2 8 9 5 2
0 号公報に記載の一般式（1）及び（2）で表される化合物で、具体的には同公
報 5 頁から 7 頁に記載の化合物 1 - 1）～ 1 - 1 7）及び 2 - 1）、特開平 6 -
3 1 3 9 3 6 号公報に記載の（化 2）及び（化 3）で表される化合物で具体的
には同公報 6 頁から 1 9 頁に記載の化合物、特開平 6 - 3 1 3 9 5 1 号公報に記載
の（化 1）で表される化合物で、具体的には同公報 3 頁から 5 頁に記載された化
合物、特開平 7 - 5 6 1 0 号公報に記載の一般式（I）で表される化合物で、具
体的には同公報の 5 頁から 1 0 頁に記載の化合物 I - 1 ～ I - 3 8、特開平 7 -
7 7 7 8 3 号公報に記載の一般式（II）で表される化合物で、具体的には同公報
1 0 頁～2 7 頁に記載の化合物 II - 1 ～ II - 1 0 2、特開平 7 - 1 0 4 4 2 6 号
公報に記載の一般式（H）及び一般式（H a）で表される化合物で、具体的には
同公報 8 頁～1 5 頁に記載の化合物 H - 1 ～ H - 4 4 に記載されたもの等を用い
ることができる。

【 0 0 6 8 】

さらにその他の硬調化剤としては特開平 1 1 - 3 1 6 4 3 7 号公報の 3 3 頁か
ら 5 3 頁に記載の化合物であり、さらに好ましくは特開平 1 2 - 2 9 8 3 2 7 号
公報の 2 1 頁から 1 4 頁に記載の下記化合物である。

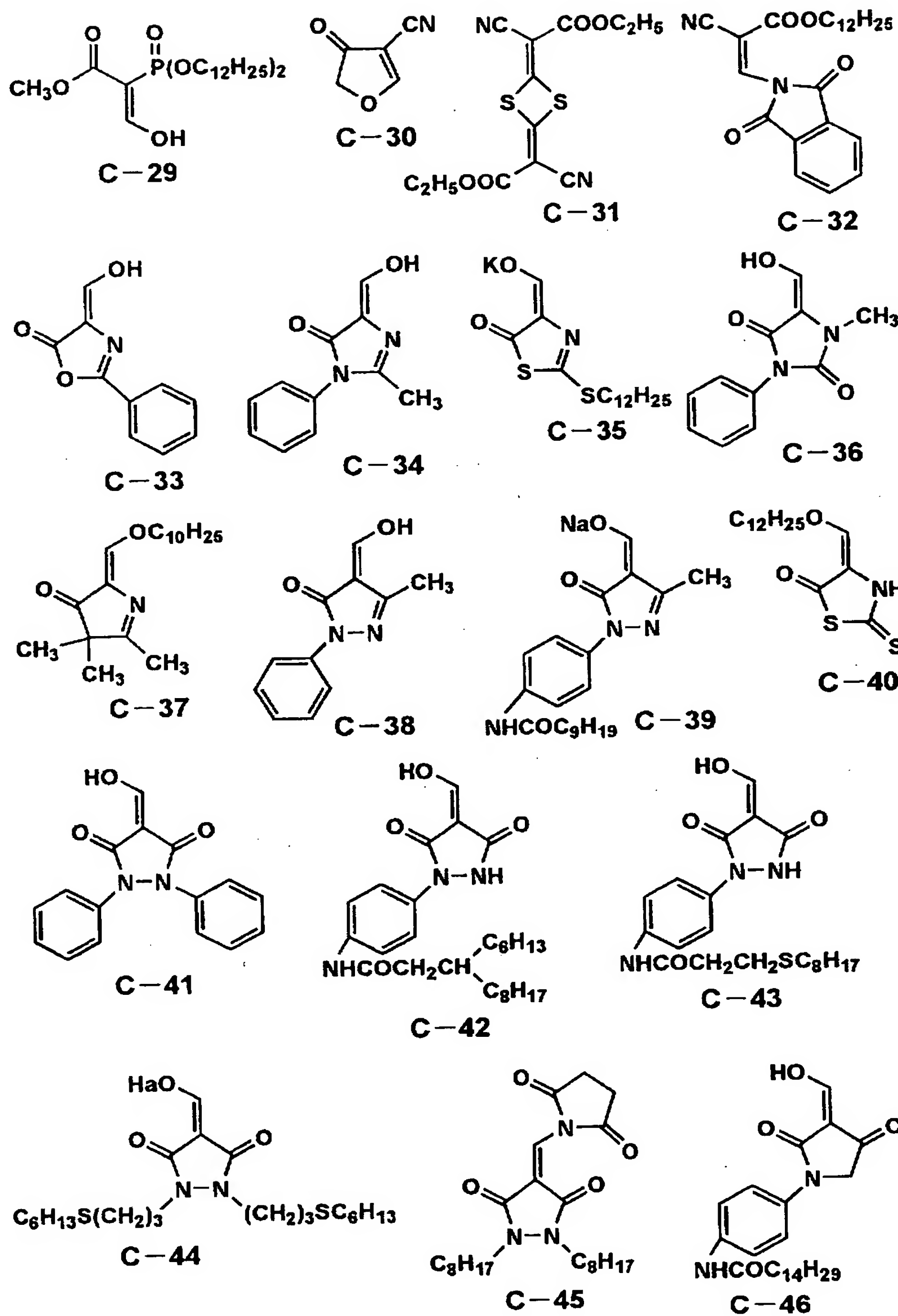
【 0 0 6 9 】

【化 7】



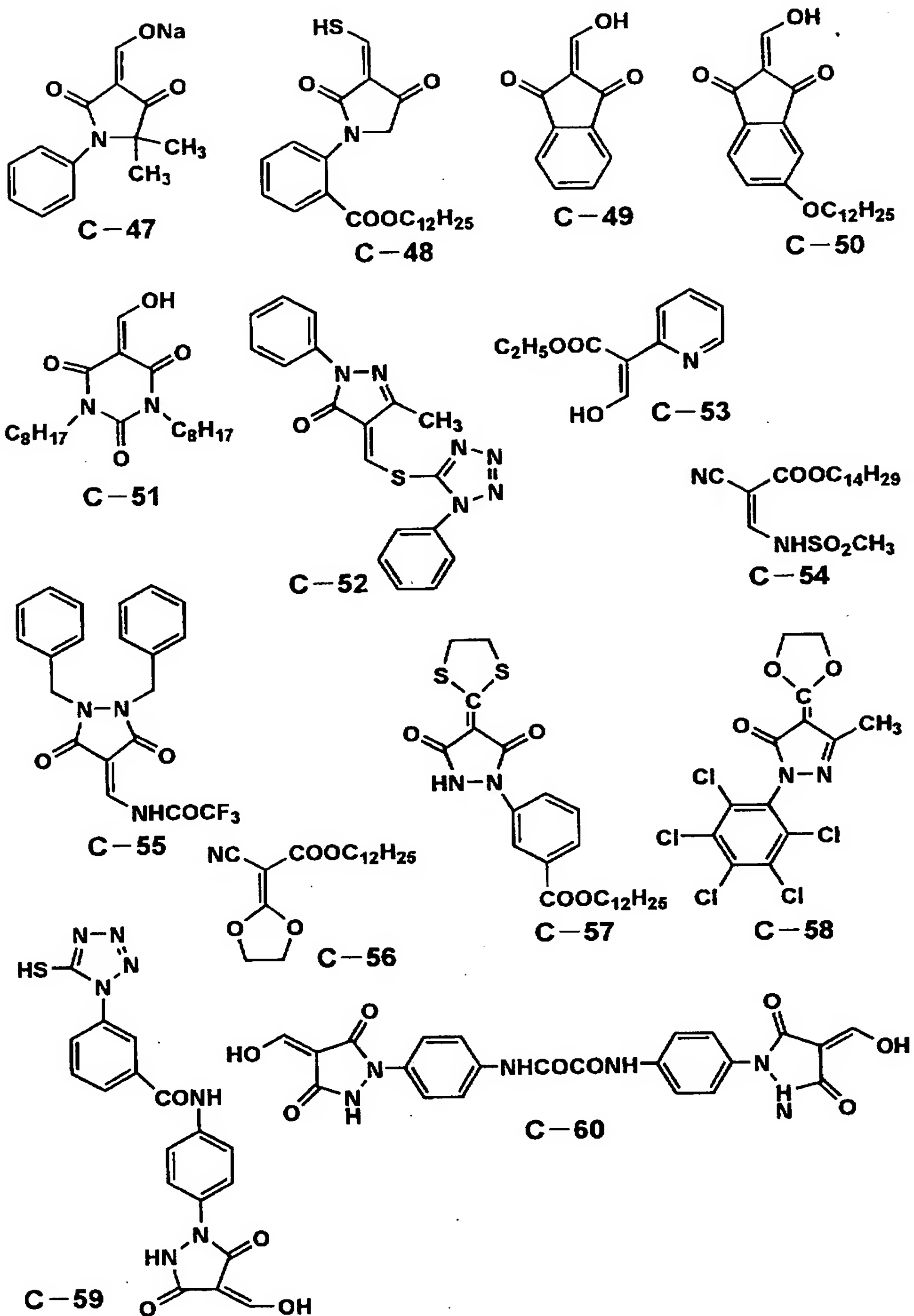
【0070】

【化 8】



【0071】

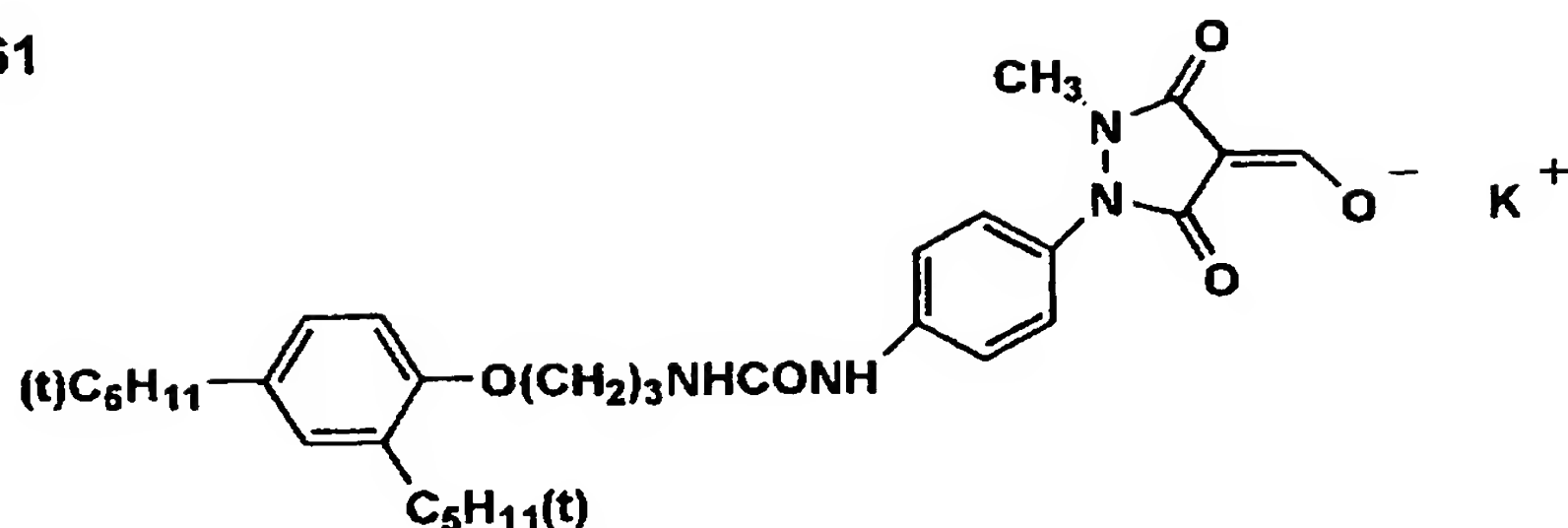
【化 9】



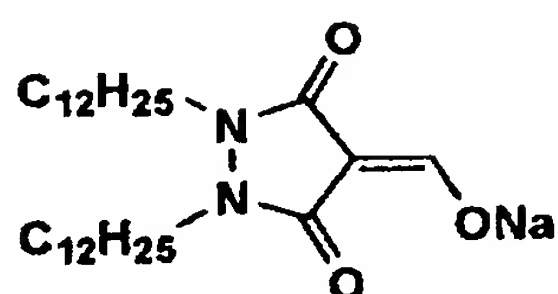
【0072】

【化 10】

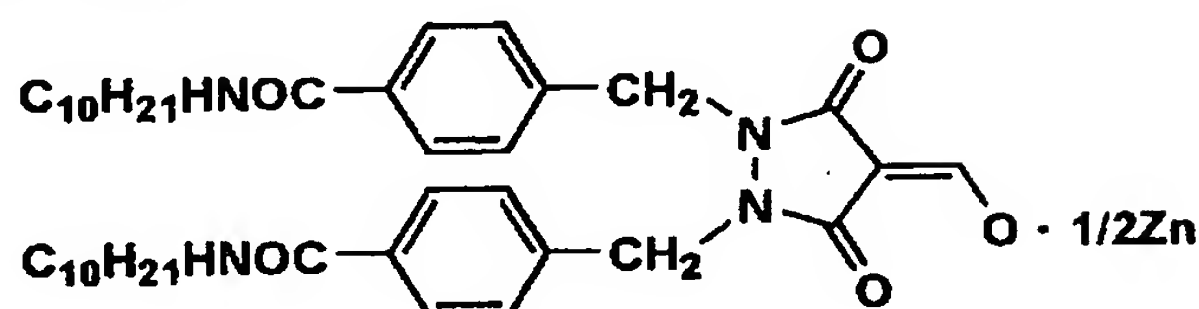
C-61



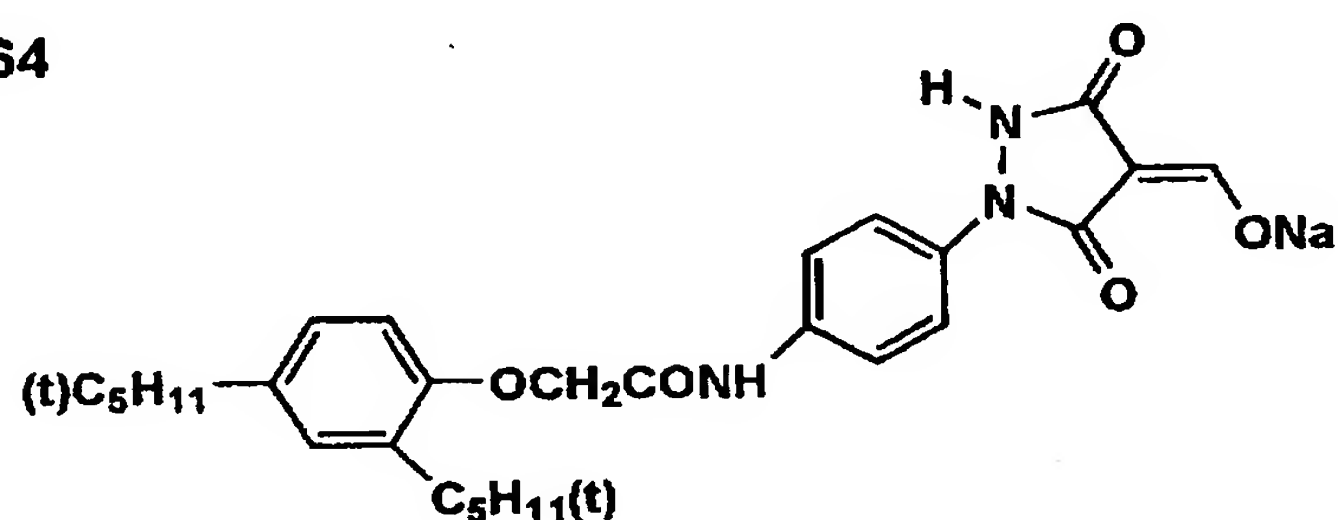
C-62



C-63



C-64



【0073】

本発明に係る画像形成層には、有機銀塩、感光性ハロゲン化銀、還元剤等を保持するためにバインダー樹脂が用いられている。バインダー樹脂は透明又は半透明で、一般に無色であり、天然ポリマーや合成モノポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ（ビニルアルコール）、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ（ビニルピロリドン）、カゼイン、デンプン、ポリ（アクリル酸）、ポリ（メチルメタクリル酸）、ポリ（塩化ビニル）、ポリ（メタクリル酸）、コポリ（スチレンー無水マレイン酸）、コポリ（スチレンーアクリロニトリル）、コポリ（スチレンーブタジエン）、ポリ（ビニルアセタール

）類（例えば、ポリ（ビニルホルマール）及びポリ（ビニルブチラール））、ポリ（エステル）類、ポリ（ウレタン）類、フェノキシ樹脂、ポリ（塩化ビニリデン）、ポリ（エポキシド）類、ポリ（カーボネート）類、ポリ（ビニルアセテート）、セルロースエステル類、ポリ（アミド）類がある。本発明の熱現像感光材料に用いられるバインダーは、親水性バインダーでも、疎水性バインダーでもよいが、熱現像後のカブリを低減させるために、疎水性透明バインダーを使用することが好ましい。

【 0 0 7 4 】

好ましいバインダーとしては、ポリビニルブチラール、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアクリル酸、ポリウレタンなどがあげられる。その中でもポリビニルブチラール、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリエステルが特に好ましく用いられる。上記のように疎水性透明バインダーを使用することが好ましいが、必要により、水可溶性樹脂又は水分散系樹脂（ラテックス）を適量併用することができる。

【 0 0 7 5 】

上記疎水性透明バインダーを溶解または分散するための主溶媒としては、有機溶媒が主として用いられ、例えばアルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン）ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブ等が好ましく用いられ、必要に応じて、好ましくは20質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下の水が含有されてもよい。

【 0 0 7 6 】

画像形成層のバインダー樹脂の含有量は熱現像の速度を速めるために1.5～10 g/m²であることが好ましい。さらに好ましくは1.7～8 g/m²である。1.5 g/m²未満ではバインダー樹脂の種類によっては未露光部の濃度が大幅に上昇し、使用に耐えない場合がある。10 g/m²を越えた場合は、バインダー樹脂の種類によっては現像性が低下して濃度が出ない場合がある。

【 0 0 7 7 】

これらバインダー樹脂は、画像形成層の表面を保護したり擦り傷を防止するために、画像形成層の上部に積層された保護層、画像形成層とは反対の面には搬送性確保や、保護層とのブロッキング防止のためにバックング層とバックング保護層にも使用することが出来る。

【 0 0 7 8 】

これらの非画像形成層である保護層、バックング層、バックング保護層に用いられるバインダーは画像形成層に用いられるバインダーと同じ種類でも異なった種類でもよい。尚、非画像形成層には、活性エネルギー線で硬化可能なエポキシ樹脂やアクリルモノマーなどを層形成バインダー樹脂として使用しても良い。

【 0 0 7 9 】

本発明に係る画像形成層又は保護層には、熱現像感光材料のすべり性や指紋付着防止のためマット剤を含有することが好ましく、マット剤の含有量は使用している全バインダーに対し、質量比で 0.5～30%含有することが好ましい。また、支持体を挟み画像形成層の反対側の非画像形成層のバックング層、バックング保護層にも少なくとも1層中にマット剤を含有することが好ましく、バックング層、バックング保護層の全バインダーに対し、質量比で 0.5～40%含有することが好ましい。

【 0 0 8 0 】

マット材としては、下記に示す物性を満たすのであれば、定形、不定形を問わず如何なるものでも使用できる。例えば、不定形シリカ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、二酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化カルシウム、ハイドロキシアパタイト、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸ストロンチウム、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、セルロースアセテート、セルロースプロピオネート、シリコーン、テフロン（R）等がある。また、微粒子に滑り性を与えるためワックスやシリコーンオイルを染み込ませたものや、シランカップリング剤やチタンカップリング剤を用いて表面を修飾したものも使用できる。マット剤の大きさはマット剤の体積を球形に換算したときの直径で表される。本発明において、マット剤の粒径とはこの球形換算した直径のことを示すものとする。

【 0 0 8 1 】

本発明に係るマット材は、画像形成層側のマット材の平均粒径は $0.5 \mu\text{m}$ ～ $10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、更に好ましくは $1.0 \mu\text{m}$ ～ $8 \mu\text{m}$ である。バックング層、バックング保護層に使用するマット材の平均粒径は $3.0 \mu\text{m}$ ～ $20 \mu\text{m}$ であることが好ましく、更に好ましくは $4.0 \sim 15 \mu\text{m}$ である。

【 0 0 8 2 】

さらに、本発明に係る画像形成層には、必要に応じてカブリ防止剤、調色剤、増感色素、強色増感を示す物質（以下強色増感剤と略記する）など各種添加剤を添加してもよい。

【 0 0 8 3 】

このような、カブリ防止剤としては、米国特許第 3, 8 7 4, 9 4 6 号及び同第 4, 7 5 6, 9 9 9 号に開示されているような化合物、 $-\text{C}(\text{X}_1)(\text{X}_2)(\text{X}_3)$ （ここで X_1 及び X_2 はハロゲン原子を表し、 X_3 は水素またはハロゲン原子を表す）で表される置換基を少なくとも 1 つ備えたヘテロ環状化合物、特開平 9 - 2 8 8 3 2 8 号、特開平 9 - 9 0 5 5 0 号、米国特許第 5, 0 2 8, 5 2 3 号及び欧州特許第 6 0 0, 5 8 7 号、同第 6 0 5, 9 8 1 号、同第 6 3 1, 1 7 6 号等を開示されている化合物を適時選択して用いることが出来る。

【 0 0 8 4 】

現像後の銀色調を改良する目的で画像形成層に添加される色調剤としてはイミド類（例えば、フタルイミド）；環状イミド類、ピラゾリン-5-オン類、及びキナゾリノン（例えば、スクシンイミド、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリン及び 2, 4-チアゾリジンジオン）；ナフタールイミド類（例えば、N-ヒドロキシー-1, 8-ナフタールイミド）；コバルト錯体（例えば、コバルトのヘキサミントリフルオロアセテート）、メルカプタン類（例えば、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール）；N-（アミノメチル）アリアルジカルボキシイミド類（例えば、N-（ジメチルアミノメチル）フタルイミド）；ブロックされたピラゾール類、イソチウロニウム（*isothionium*）誘導体及びある種の光漂白剤の組み合わせ（例えば、N, N'-ヘキサメチレン（1-カルバモイル-3, 5-ジメチルピラゾール

)、1, 8-(3, 6-ジオキサオクタン)ビス(イソチウロニウムトリフルオ
 ロアセテート)、及び2-(トリブロモメチルスルホニル)ベンゾチアゾールの
 組み合わせ)；メロシアニン染料(例えば、3-エチル-5-((3-エチル-
 2-ベンゾチアゾリニリデン(ベンゾチアゾリニリデン))-1-メチルエチリ
 デン)-2-チオ-2, 4-オキサゾリジンジオン)；フタラジノン、フタラジ
 ノン誘導体またはこれらの誘導体の金属塩(例えば、4-(1-ナフチル)フタ
 ラジノン、6-クロロフタラジノン、5, 7-ジメチルオキシフタラジノン、及
 び2, 3-ジヒドロ-1, 4-フタラジンジオン)；フタラジノンとスルフィン
 酸誘導体の組み合わせ(例えば、6-クロロフタラジノン+ベンゼンスルフィン
 酸ナトリウムまたは8-メチルフタラジノン+p-トリスルホン酸ナトリウム)
 ；フタラジン+フタル酸の組み合わせ；フタラジン(フタラジンの付加物を含む
)とマレイン酸無水物、及びフタル酸、2, 3-ナフタレンジカルボン酸または
 o-フェニレン酸誘導体及びその無水物(例えば、フタル酸、4-メチルフタル
 酸、4-ニトロフタル酸及びテトラクロロフタル酸無水物)から選択される少な
 くとも1つの化合物との組み合わせ；キナゾリンジオン類、ベンズオキサジン、
 ナルトキサジン誘導体；ベンズオキサジン-2, 4-ジオン類(例えば、1, 3-
 ベンズオキサジン-2, 4-ジオン)；ピリミジン類及び不斉-トリアジン類
 (例えば、2, 4-ジヒドロキシピリミジン)、及びテトラアザペンタレン誘導
 体(例えば、3, 6-ジメルカプト-1, 4-ジフェニル-1H, 4H-2, 3
 a, 5, 6a-テトラアザペンタレン)。好ましい色調剤としては、フタラゾン
 、フタラジンが挙げられる。尚、色調剤は本発明の目的を阻害しないのであれば
 後述する保護層に添加しても良い。

【0085】

また、増感色素としては、例えばアルゴンイオンレーザー光源に対しは、特開
 昭60-162247号、特開平2-48635号、米国特許第2, 161, 3
 31号、西独特許第936, 071号、特開平5-11389号等に記載のシン
 プルメロシアニン類、ヘリウムネオンレーザー光源に対しては、特開昭50-6
 2425号、同54-18726号、同59-102229号に示された三核シ
 アニン色素類、特開平7-287338号に記載されたメロシアニン類、LED

光源及び赤外半導体レーザー光源に対しては特公昭 4 8 - 4 2 1 7 2 号、同 5 1 - 9 6 0 9 号、同 5 5 - 3 9 8 1 8 号、特開昭 6 2 - 2 8 4 3 4 3 号、特開平 2 - 1 0 5 1 3 5 号に記載されたチアカルボシアニン類、赤外半導体レーザー光源に対しては特開昭 5 9 - 1 9 1 0 3 2 号、特開昭 6 0 - 8 0 8 4 1 号に記載されたトリカルボシアニン類、特開昭 5 9 - 1 9 2 2 4 2 号、特開平 3 - 6 7 2 4 2 号の一般式 (III a)、(III b) に記載された 4 - キノリン核を含有するジカルボシアニン類等が有利に選択される。更に赤外レーザー光源の波長が 7 5 0 n m 以上更に好ましくは 8 0 0 n m 以上である場合このような波長域のレーザーに対応する為には、特開平 4 - 1 8 2 6 3 9 号、同 5 - 3 4 1 4 3 2 号、特公平 6 - 5 2 3 8 7 号、同 3 - 1 0 9 3 1 号、米国特許第 5, 4 4 1, 8 6 6 号、特開平 7 - 1 3 2 9 5 号等に記載されている増感色素が好ましく用いられる。

【 0 0 8 6 】

また、強色増感剤としては R D 1 7 6 4 3、特公平 9 - 2 5 5 0 0 号、同 4 3 - 4 9 3 3 号、特開昭 5 9 - 1 9 0 3 2 号、同 5 9 - 1 9 2 2 4 2 号、特開平 5 - 3 4 1 4 3 2 号等に記載されている化合物を適時選択して用いることができ、本発明では、下記一般式 (M) で表される複素芳香族メルカプト化合物、実質的に前記のメルカプト化合物を生成する一般式 (M a) で表されるジスルフィド化合物を用いることができる。

【 0 0 8 7 】

一般式 (M) A r - S M

一般式 (M a) A r - S - S - A r

一般式 (M) 中、M は水素原子またはアルカリ金属原子を表し、A r は少なくとも 1 個の窒素、硫黄、酸素、セレンウムもしくはテルリウム原子を有する複素芳香環または縮合複素芳香環を表す。複素芳香環は、好ましくは、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンズオキサゾール、ナフトオキサゾール、ベンゾセレナゾール、ベンゾテルラゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリジン、プリン、キノリンまたはキナゾリンである。また、一般式 (M a) 中の A r は上記一般式 (M) の場合と同義である。

【 0 0 8 8 】

上記の複素芳香環は、例えば、ハロゲン原子（例えば、C l、B r、I）、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、アルキル基（例えば、1 個以上の炭素原子、好ましくは、1 ～ 4 個の炭素原子を有するもの）及びアルコキシ基（例えば、1 個以上の炭素原子、好ましくは、1 ～ 4 個の炭素原子を有するもの）からなる群から選ばれる置換基を有することができる。

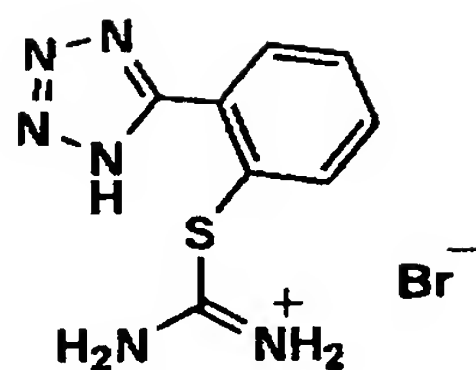
【 0 0 8 9 】

さらに、高感度にするためには強色増感剤として下記に示す有機硫黄化合物を用いることがより好ましい。

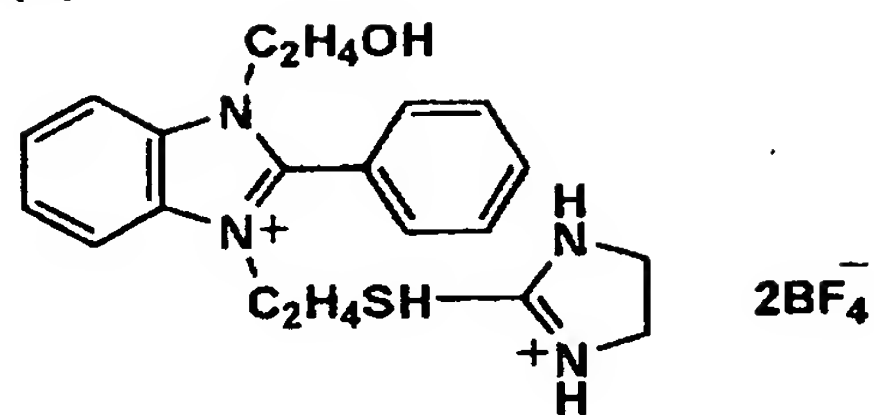
【 0 0 9 0 】

【化 1 1】

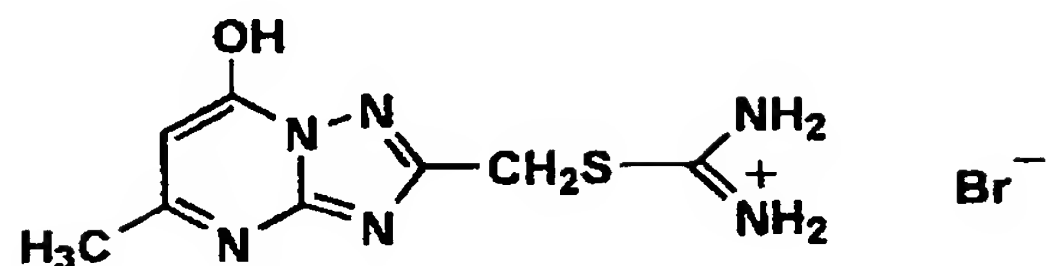
(1)



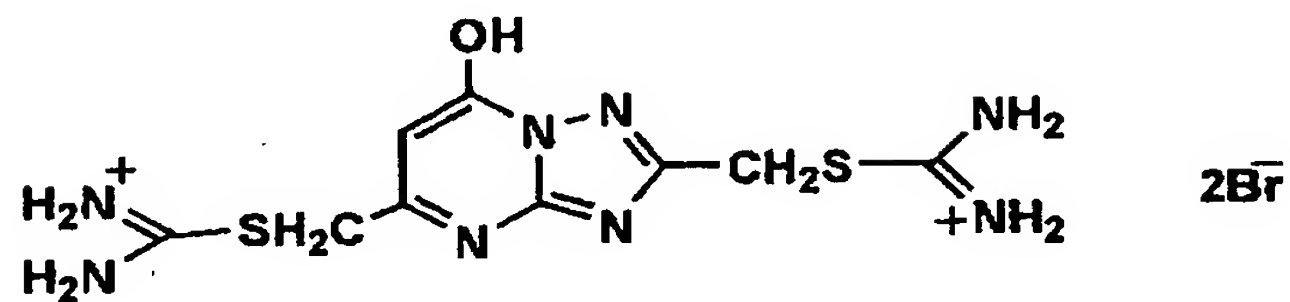
(2)



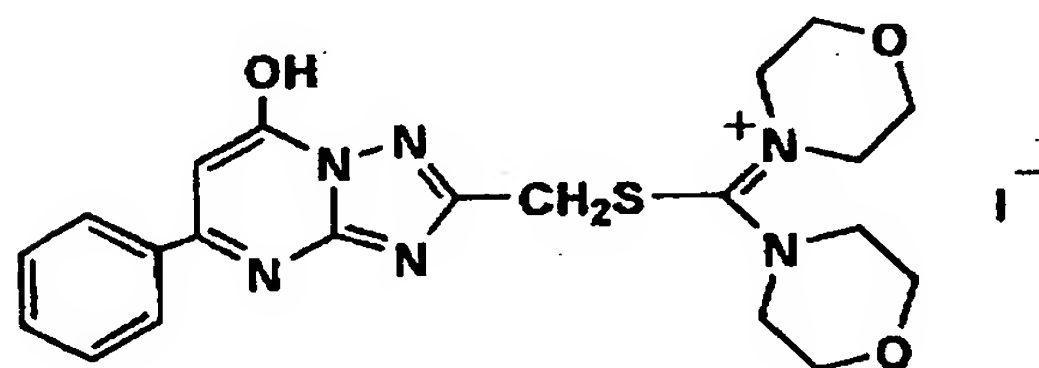
(3)



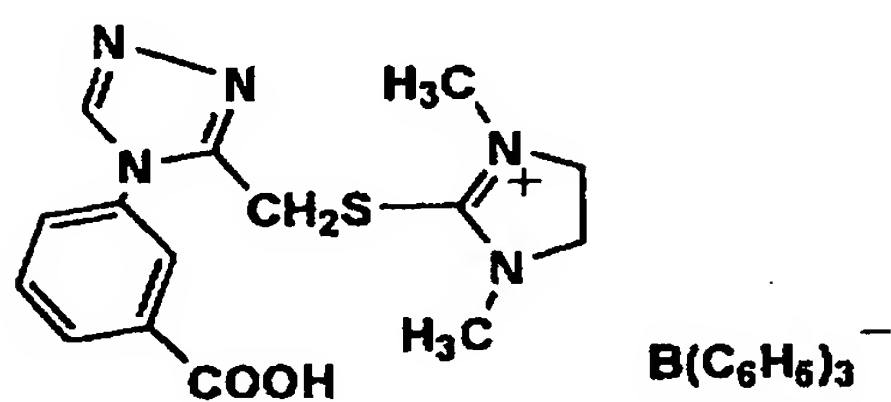
(4)



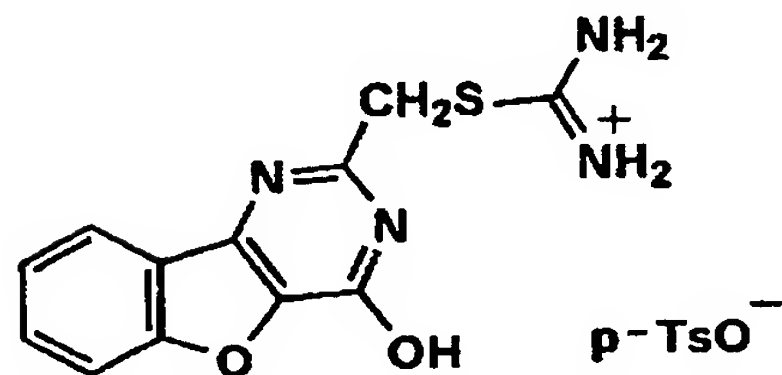
(5)



(6)



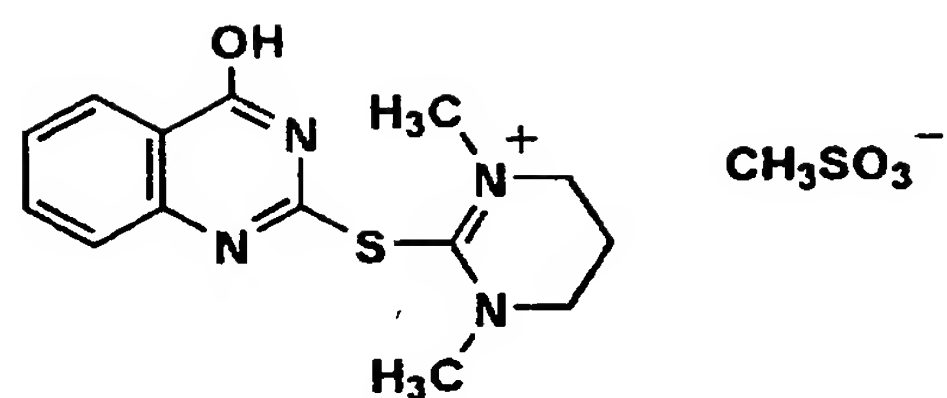
(7)



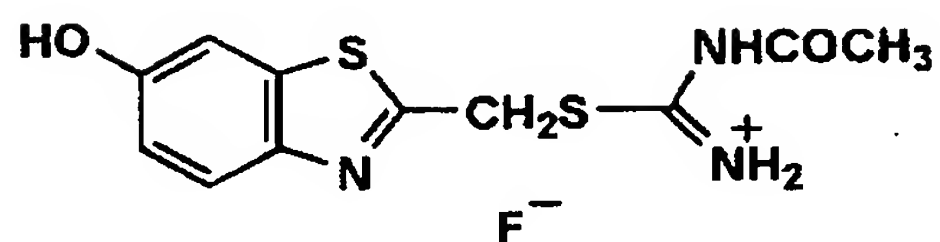
【0091】

【化 1 2】

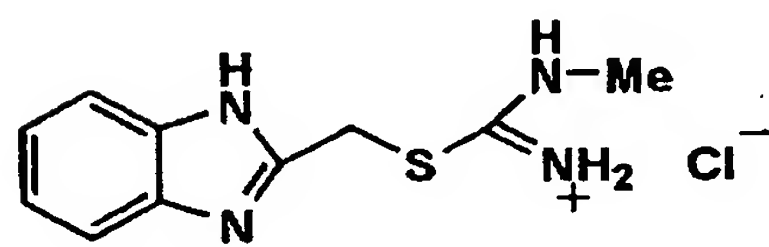
(8)



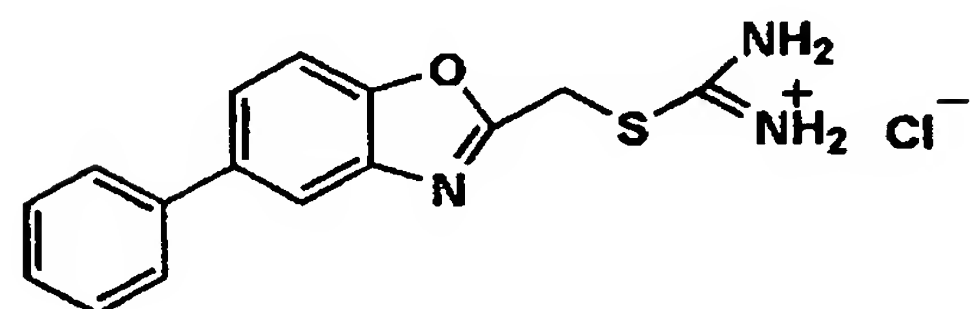
(9)



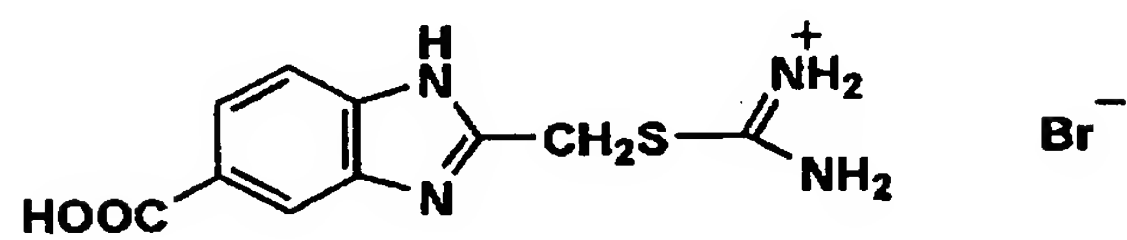
(10)



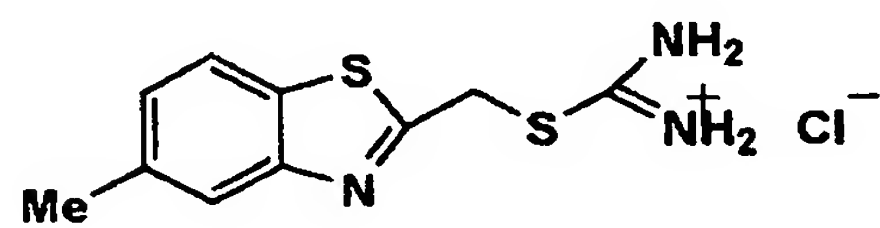
(11)



(12)



(13)



【0092】

本発明に係る強色増感剤は有機銀塩及びハロゲン化銀粒子を含む画像形成層の乳剤層中に銀 1 モル当たり 0. 0 0 1 ~ 1. 0 モルの範囲で用いるのが好ましく、特に銀 1 モル当たり 0. 0 1 ~ 0. 5 モルの範囲にするのが好ましい。

【 0 0 9 3 】

本発明に係る画像形成層にはヘテロ原子を含む大環状化合物を含有させることができる。ヘテロ原子として窒素原子、酸素原子、硫黄原子及びセレン原子の少なくとも 1 種を含む 9 員環以上の大環状化合物が好ましく、12 ~ 24 員環がより好ましく、更に好ましいのは 15 ~ 21 員環である。

【 0 0 9 4 】

代表的な化合物としては、クラウンエーテルで下記の P e d e r s o n が 1 9 6 7 年に合成し、その特異な報告以来、数多く合成されているものである。これらの化合物は、C. J. P e d e r s o n, J o u r n a l o f A m e r i c a n c h e m i c a l s o c i e t y v o l, 8 6 (2 4 9 5), 7 0 1 7 ~ 7 0 3 6 (1 9 6 7), G. W. G o k e l, S. H, K o r z e n i o w s k i, " M a c r o c y c l i c p o l y e t h r s y n t h e s i s ", S p r i n g e r - V e r g a l, (1 9 8 2) 等に記載されている。

【 0 0 9 5 】

本発明に係る画像形成層には上述した添加剤以外に例えば、界面活性剤、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤、被覆助剤等を用いても良い。これらの添加剤及び上述したその他の添加剤は R e s e a r c h D i s c l o s u r e I t e m 1 7 0 2 9 (1 9 7 8 年 6 月 p. 9 ~ 1 5) に記載されている化合物が好ましく用いられる。

【 0 0 9 6 】

本発明の熱現像感光材料に用いられる支持体としては、現像処理後に所定の光学濃度を得るため及び現像処理後の画像の変形を防ぐために、プラスチックフィルム（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリイミド、ナイロン、セルローストリアセテート、ポリエチレンナフタレート）であることが好ましい。

【 0 0 9 7 】

その中でも好ましい支持体としては、ポリエチレンテレフタレート及びシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を含むプラスチックの支持体が挙げられる。支持体の厚みとしては50～300 μm 程度、好ましくは70～180 μm である。

【0098】

また熱処理したプラスチック支持体を用いることもできる。採用するプラスチックとしては、前記のプラスチックが挙げられる。支持体の熱処理とはこれらの支持体を製膜後、画像形成層、保護層が塗布されるまでの間に、支持体のガラス転移点より30℃以上高い温度で、好ましくは35℃以上高い温度で、更に好ましくは40℃以上高い温度で加熱することがよい。但し、支持体の融点を越えた温度に加熱することは支持体の強度の均一性を損い、好ましくない。

【0099】

本発明においては帯電性を改良するために金属酸化物および／または導電性ポリマーなどの導電性化合物を構成層中に含ませることができる。これらはいずれの層に含有させてもよいが、好ましくは下引層、バックング層、画像形成層と下引層の間の中間層などである。

【0100】

本発明に係る画像形成層の上部に積層される保護層は、画像形成層に使用するバインダー樹脂と必要に応じて添加される添加剤により構成されている。保護層に添加される添加剤としては、熱現像後の画像の傷つき防止や搬送性を確保する目的でフィラーを含有することが好ましく、フィラーを添加する場合の含有量は、層形成組成物中0.05～30質量%含有することが好ましい。

【0101】

さらに、滑り性や帯電性を改良するために保護層には潤滑剤、帯電防止剤を含有しても良い、このような潤滑剤としては、脂肪酸、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、(変性)シリコンオイル、(変性)シリコン樹脂、フッ素樹脂、フッ化カーボン、ワックス等を挙げることができ、また、帯電防止剤としては、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、非イオン性界面活性剤、高分子帯電防止剤、金属酸化物または導電性

ポリマー等、「1 1 2 9 0 の化学商品」化学工業日報社、p. 8 7 5 ~ 8 7 6 等に記載の化合物、米国特許第 5, 2 4 4, 7 7 3 号カラム 1 4 ~ 2 0 に記載された化合物等を挙げることができる。

【 0 1 0 2 】

本発明に係る保護層は単層でも良く、組成が同一あるいは異なるの複数層の層で構成しても良い。なお、保護層の膜厚は 1. 0 ~ 5. 0 μ m が好ましい。又、画像形成層、支持体および保護層以外に、支持体と画像形成層との膜付を改良するために中間層を設置しても良く、設置する場合の中間層の厚みは通常 0. 0 5 ~ 2. 0 μ m である。

【 0 1 0 3 】

本発明に係るバックング層は単層でも良く、組成が同一あるいは異なるの複数層の層で構成しても良い。なお、バックング層の厚みは 0. 1 ~ 1 0 μ m が好ましい。

【 0 1 0 4 】

本発明の熱現像感光材料は、画像形成層に通過する光の量又は波長分布を制御するために画像形成層と同じ側にフィルター染料層および／又は反対側にアンチハレーション染料層、いわゆるバックング層を形成し、画像形成層には染料又は顔料を含ませても良い。

【 0 1 0 5 】

本発明の熱現像感光材料の保護層には前記のバインダーやマット剤と共に、さらにポリシロキサン化合物やワックスや流動パラフィンのようなスベリ剤を含有してもよい。

【 0 1 0 6 】

また、本発明の熱現像感光材料には、塗布助剤として各種の界面活性剤が熱現像感光材料を構成している各層に用いられ、中でもフッ素系界面活性剤が、帯電特性を改良したり、斑点状の塗布故障を防ぐために好ましく用いられる。

【 0 1 0 7 】

本発明に係る画像形成層は複数層にしても良く、また階調の調節のため画像形成層の構成として高感度層／低感度層又は低感度層／高感度層にしても良い。

【 0 1 0 8 】

また、本発明の熱現像感光材料には R e s e a r c h D i s c l o s u r e 第 1 7 0 2 9 号に開示されている色調剤が使用することが可能である。

【 0 1 0 9 】

本発明の熱現像感光材料には熱現像を抑制あるいは促進させ熱現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。

【 0 1 1 0 】

本発明の熱現像感光材料にはかぶり防止剤が用いられてもよく、これらの添加剤は画像形成層、非画像形成層の何れに添加してもいい。

【 0 1 1 1 】

本発明の熱現像感光材料には例えば、界面活性剤、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、被覆助剤等を用いても良い。これらの添加剤及び上述したその他の添加剤は R e s e a r c h D i s c l o s u r e I t e m 1 7 0 2 9 (1 9 7 8 年 6 月 p. 9 ~ 1 5) に記載されている化合物を好ましく用いることができる。

【 0 1 1 2 】

本発明の二級または三級アミノ基を有するアルコキシシラン化合物及びポリエチレンイミンを熱現像感光材料を構成している画像形成層又は画像形成層の上部に積層された保護層と、バックング層又はバックング保護層とに含有させる方法としては特に制限は無く、そのまま必要量を塗工液に添加しても良いし、必要に応じて適当な溶媒で希釈して塗工液に添加してもよい。

【 0 1 1 3 】

本発明に係る画像形成層用の塗工液、保護層用の塗工液、および必要に応じて設置される中間層およびバックング層用の塗工液は、上述した各添加剤をそれぞれ溶媒に溶解、若しくは分散して調製することが可能である。

【 0 1 1 4 】

溶媒としては、有機合成化学協会編の“溶剤ポケットブック”等に示されている溶解度パラメーターの値が 6 . 0 ~ 1 5 . 0 の範囲のものであればよく、本発

明において用いられる各層を形成する塗工液に用いる溶媒としては、例えば、ケトン類としてアセトン、イソフォロン、エチルアミルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。アルコール類としてメチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ジアセトンアルコール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等が挙げられる。グリコール類としてエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール等が挙げられる。エーテルアルコール類としてエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等が挙げられる。エーテル類としてエチルエーテル、ジオキサン、イソプロピルエーテル等が挙げられる。

【 0 1 1 5 】

エステル類としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸イソプロピル等が挙げられる。炭化水素類として*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。塩化物類として塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロベンゼン等が挙げられるが、但し、本発明の効果を阻害しない範囲であればこれらに限定されない。

【 0 1 1 6 】

また、これらの溶媒は、単独、または、数種類組合わせて使用できる。尚、画像形成材料中の上記溶媒の含有量は塗布工程後の乾燥工程等における温度条件等の条件変化によって調整でき、熱現像感光材料中に含有される残存溶媒の量は合計量で $5 \sim 1000 \text{ mg/m}^2$ が好ましく、更に好ましくは、 $10 \sim 300 \text{ mg/m}^2$ である。

【 0 1 1 7 】

塗工液を形成する際に分散が必要な場合には、二本ロールミル、三本ロールミル、ボールミル、ペブルミル、コボルミル、トロロンミル、サンドミル、サンドグラインダー、S q e g v a r i アトライター、高速インペラー分散機、高速ストーンミル、高速度衝撃ミル、ディスパー、高速ミキサー、ホモジナイザ、超音波分散機、オープンニーダー、連続ニーダー等、従来から公知の分散機を適時選択

してを用いることができる。

【0 1 1 8】

上述のようにして調製した、塗工液を塗工するには、エクストルージョン方式の押し出しコータ、リバースロールコータ、グラビアロールコータ、エアドクターコータ、ブレードコータ、エアナイフコータ、スクイズコータ、含浸コータ、バーコータ、トランスファロールコータ、キスコータ、キャストコータ、スプレーコータ等の、公知の各種コータステーションを適時選択して用いることができる。これらのコータの中で、該層の厚みムラを無くすために、エクストルージョン方式の押し出しコータやリバースロールコータ等のロールコータを用いることが好ましい。

【0 1 1 9】

更に、上述のように各層毎に塗布乾燥を繰り返してもよいが、ウェットーオンーウェット方式で重層塗布して乾燥させても良い。その場合、リバースロールコータ、グラビアロールコータ、エアドクターコータ、ブレードコータ、エアナイフコータ、スクイズコータ、含浸コータ、バーコータ、トランスファロールコータ、キスコータ、キャストコータ、スプレーコータ等とエクストルージョン方式の押し出しコータとの組み合わせにより塗布することができ、この様なウェットーオンーウェット方式における重層塗布においては、下側の層が湿潤状態になったままで上側の層を塗布するので、上下層間の接着性が向上する。

【0 1 2 0】

さらに、本発明では少なくとも画像形成層形成塗工液を塗工後、本発明の目的を有効に引き出すために、塗膜を乾燥させる温度が65～100℃の範囲であることが好ましい。乾燥温度が65℃よりも低い場合は、反応が不十分であるため、経時による感度の変動が起こる場合があり、また100℃よりも高い場合には、製造直後の熱現像感光材料自身にかぶり（着色）を生じる場合がある為好ましくない。また、乾燥時間は乾燥時の風量により一概に規定できないが、通常2～30分の範囲で乾燥させることが好ましい。

【0 1 2 1】

なお、上述の乾燥温度は、塗工後直ぐに前述の温度範囲の乾燥温度で乾燥させ

ても良いし、乾燥の際に生じる塗工液のマランゴニーや、温風の乾燥風によって生じる表面近傍が初期に乾燥してしまうことによって生じるムラ（ユズ肌）を防止する目的で、初期の乾燥温度を 6 5℃よりも低温で行い、その後前述の温度範囲の乾燥温度で乾燥させても良い。

【 0 1 2 2 】

本発明の熱現像感光材料の巻き取り工程の環境は絶対湿度を $5 \sim 15 \text{ g/m}^2$ 、温度を $10 \sim 30^\circ\text{C}$ が好ましい。巻き取り工程とは、乾燥工程の出口から塗布した支持体を巻き取る部分までのことを指す。この部分の絶対湿度を前述の範囲に設定することにより、塗布後の熱現像感光材料の画像安定性を向上させることが出来る。絶対湿度が 5 g/m^2 未満の場合は、現像処理時における現像剤の活性が低下し、画像濃度の低下が顕著となる場合がある。 15 g/m^2 を超えた場合は、現像反応が過剰となり、画像部がカブリ易くなる場合がある。

【 0 1 2 3 】

次に本発明の熱現像感光材料を用いた包装体について説明する。本発明の包装体の形態は、遮光リーダを有し明室で画像露光装置に装填が可能である、所謂、明室装填型であれば特に限定することはなく、例えば特開平 2 - 7 2 3 4 7 号、同 1 1 - 1 3 3 5 5 1 号、特開 2 0 0 1 - 1 3 6 3 2 に記載されている形態が挙げられる。

【 0 1 2 4 】

図 1 は明室装填型の包装体の一例を示す分解概略斜視図である。

図中、1 は明室装填型の包装体を示す。2 は広幅長尺熱現像感光材料を巻き芯 2 0 1 に巻設したロール状熱現像感光材料を示し、3 は円筒状の嵌入部 3 a をロール状熱現像感光材料 2 の巻き芯 2 0 1 の両端に嵌入し、ロール状熱現像感光材料 2 の外周より突出するフランジ部 3 b を有するフランジ部材を示す。4 はロール状熱現像感光材料 2 の先端部 2 0 2 に接合テープ 5 で接合された遮光リーダを示す。遮光リーダ 4 の幅はロール状熱現像感光材料 2 の幅よりも広くなっている。4 0 1、4 0 2 は遮光リーダ 4 の耳部を示し、各耳部 4 0 1、4 0 2 はロール状熱現像感光材料 2 の外周面に遮光リーダ 4 が巻き回される時、フランジ部 3 b の周縁部を被覆する部分である。尚、周縁部とは遮光リーダで被覆されるフラン

ジ部 3 b の内側、外側を含めて言う。

【 0 1 2 5 】

遮光リーダ 4 は、ロール状熱現像感光材料 2 の外周面に遮光リーダ 4 が巻き回され、両端のフランジ部の周縁部を被覆するとき、両端のフランジ部の周縁から外側に 3 ～ 1 0 m m を被覆する程度の幅となっている。6 は遮光リーダ 4 の終端部 4 c を固定する接着テープを示す。

【 0 1 2 6 】

遮光リーダ 4 は、ロール状熱現像感光材料 2 の周面を光、湿気及び埃等から保護する遮光部材としての機能を持つものである。従って、この遮光リーダ 4 に使用する材質としては、十分な遮光性、防湿性及び物理的強度を有し、熱現像感光材料に対してカブリ等の悪影響を及ぼすものでなければ特に限定されるものではなく、種々の包装フィルム材を用いることが可能である。例えば、機能性包装材料の新展開（株式会社東レリサーチセンター）、特開平 8 - 1 7 9 4 7 3 号に記載されている積層材料が挙げられる。

【 0 1 2 7 】

本発明に係る遮光リーダの水蒸気透過度は $5 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ ($40^\circ\text{C} \cdot 90\% \text{ RH}$) 以下であることが好ましく、更に $0 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ ($40^\circ\text{C} \cdot 90\% \text{ RH}$) を越え $5 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ ($40^\circ\text{C} \cdot 90\% \text{ RH}$) 以下であることが好ましい。 $5 \text{ g} / \text{m}^2$ を越えた場合は、遮光リーダに使用する材料の種類によっては、包装体の内部の本発明の絶対湿度を保つためにロール状熱現像感光材料の周面に巻き回す遮光リーダが長くなり、装置に包装体を装填し使用する時、引き出す遮光リーダが長くなり使い難くなる場合がある。

【 0 1 2 8 】

尚、水蒸気透過度は、J I S K 7 1 2 9 - 1 9 9 2 に記載の測定法により測定した水蒸気透過度である。

【 0 1 2 9 】

本発明に係る遮光リーダの包装材料としては、機能性包装材料の新展開（株式会社 東レリサーチセンター）に記載の各種材料を使用することが可能であり、例えばポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレンテレフタレー

ト系樹脂、ポリアミド系樹脂、エチレンービニルアルコール共重合体系樹脂、エチレンー酢酸ビニル共重合体系樹脂、アクリロニトリルーブタジエン共重合体系樹脂、セロハン系樹脂、ビニロン系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂等が挙げられる。ポリプロピレン系樹脂、ナイロン系樹脂等の樹脂は、延伸されていてもよく、更に塩化ビニリデン系樹脂をコートされていてもよい。また、ポリエチレン系樹脂は、低密度あるいは高密度のものも用いることができる。

【 0 1 3 0 】

上記の高分子材料の中で、ナイロン (N y)、塩化ビニリデン (P V D C) をコートしたナイロン (K N y)、無延伸ポリプロピレン (C P P)、延伸ポリプロピレン (O P P)、P V D C をコートしたポリプロピレン (K O P)、ポリエチレンテレフタレート (P E T)、P V D C をコートしたセロハン (K P T)、ポリエチレンービニルアルコール共重合体 (エバール)、低密度ポリエチレン (L D P E)、高密度ポリエチレン H D P E、線状低密度ポリエチレン (L L D P E)、を用いることが好ましい。又、これら熱可塑性フィルムは、必要に応じて異種フィルムと共押し出しで作った多層フィルム、延伸角度を変えて張り合わせて作った多層フィルム等も当然使用出来る。更に必要とする包装材料の物性を得るために使用するフィルムの密度、分子量分布を組み合わせて作ることも当然可能である。

【 0 1 3 1 】

又、これらの熱可塑性フィルムにアルミニウム箔に張り合わせた高分子材料、無機化合物が蒸着された蒸着層を有する高分子材料も用いることができる。蒸着層としては薄膜ハンドブック p 8 7 9 ~ p 9 0 1 (日本学術振興会)、真空技術ハンドブック p 5 0 2 ~ p 5 0 9、p 6 1 2、p 8 1 0 (日刊工業新聞社)、真空ハンドブック増訂版 p 1 3 2 ~ p 1 3 4 (U L V A C 日本真空技術 K. K) に記載されている如き無機膜が挙げられる。

【 0 1 3 2 】

無機膜としては金属蒸着膜及び無機酸化物の蒸着膜が挙げられる。金属蒸着膜としては、例えば Z r N、S i C、T i C、S i ₃ N₄、単結晶 S i、Z r N、P S G、アモルファス S i、W、アルミニウム等が挙げられ、特に好ましい金属蒸

着膜としては、例えばアルミニウムが挙げられる。

【 0 1 3 3 】

無機酸化物の蒸着膜としては、例えば、 SiO_x ($x: 1$ 又は 2)、 Cr_2O_3 、 Ta_2O_3 、 Al_2O_3 等が用いられる。これらの中で好ましい無機酸化物の蒸着膜としては、蒸着膜の強さの点から SiO_x ($x: 1$ 又は 2)、 Al_2O_3 が挙げられる。

【 0 1 3 4 】

蒸着膜を作る方法としては真空技術ハンドブック及び包装技術 Vol 29 No. 8 に記載されている如き一般的な方法、例えば抵抗又は高周波誘導加熱法、エレクトロビーム (EB) 法、プラズマ (PCVD) 等により作ることが出来る。蒸着膜の厚さとしては $40 \sim 200 \text{ nm}$ の範囲が好ましく、より好ましくは $50 \sim 180 \text{ nm}$ の範囲である。

【 0 1 3 5 】

蒸着膜の基材として使用する熱可塑性樹脂フィルムとしてはエチレンテトラフルオロエチル共重合体 (ETFE)、HDPE、OPP、ポリスチレン (PS)、ポリメチルメタクリレート (PMMA)、二軸延伸ナイロン (ONY)、PET、ポリカーボネート (PC)、ポリイミド、ポリエーテルスチレン (PES) など一般の包装用フィルムに使用されているフィルム材料を使用することが出来る。

【 0 1 3 6 】

多層フィルムは、プラスチック加工技術ハンドブック 高分子学会編 P 7 0 7 ~ P 7 1 6 に記載してある如き一般的な共押出法、ドライラミネート法等で作ることが可能である。

【 0 1 3 7 】

これらの多層フィルム又は単一フィルムの膜厚は、 $1 \sim 300 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $10 \sim 200 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【 0 1 3 8 】

多層フィルムを使用した遮光リーダの具体例としては下記のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。尚、以下において、(最外部) / (中間

部) / (熱現像材料との接触部) の層構成を各々表す。又、 $\text{SiO}_x \cdot \text{PET}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{PET}$ は、 PET 上にそれぞれ SiO_x 、 Al_2O_3 を蒸着したものを表す。

- (1) $\text{OPP} / \text{SiO}_x \cdot \text{PET} / \text{CPP}$
- (2) $\text{OPP} / \text{SiO}_x \cdot \text{PET} / \text{PE}$
- (3) $\text{OPP} / \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{PET} / \text{CPP}$
- (4) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{PET} / \text{Ny} / \text{CPP}$
- (5) $\text{PET} / \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{PET} / \text{PE}$
- (6) $\text{KOP} / \text{Ny} / \text{PE}$
- (7) $\text{PE} / \text{KNy} / \text{PE}$
- (8) $\text{KPT} / \text{PE} / \text{Ny} / \text{PE}$
- (9) OPP / CPP
- (10) $\text{PET} / \text{エバール} / \text{PE}$
- (11) $\text{OPP} / \text{エバール} / \text{PE}$

これらの遮光リーダは製造する包装体の形態及び使用するロール状熱現像感光材料に合わせ適宜選択して使用することが可能である。

【0139】

本発明に係る遮光リーダの遮光性を付与するためにカーボンブラックを使用することが好ましいが、カーボンブラックの中にはその原料により写真感光材料に悪影響を与えるイオウを含むものが有るため注意を必要とする。カーボンブラックを原料により分類すると、ガスファーネスブラック、オイルファーネスブラック、チャンネルブラック、アントラセンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンカーボンブラック、導電性カーボンブラック、サーマルブラック、ランプブラック、油煙、松煙、アニマルブラック、ベジタブルブラック等がある。

【0140】

特に好ましいカーボンブラックとしては遊離イオウ含有量が $0 \sim 200 \text{ ppm}$ 、平均粒子径が $10 \sim 120 \mu\text{m}$ 、 pH が $6.0 \sim 9.0$ 、平均粒子径 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 、吸油量が $60 \sim 200 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ 以上、揮発成分が $0 \sim 3.0\%$ のファーネスカーボンブラックが特に好ましい。

【 0 1 4 1 】

添加量は 0. 0 5 ~ 2 0 質量% が好ましい。0. 0 5 質量% 未満では、遮光性、帯電防止性、ブロッキング防止性、酸化防止性が不十分で混練費アップになるだけである。2 0 質量% を越えると、物理強度を低下させ、成形性を悪化させ、発塵が多くなり、写真感光材料を黒色に汚染する。さらに吸湿量が多くなり、成形時に発泡したり、外観を悪化させるだけでなく、遊離イオウの発生が多くなり写真感光材料の保存性を悪化させる。

【 0 1 4 2 】

カーボンブラックの使用形態はドライカラー、リキッドカラー、ペーストカラー、マスターバッチペレット、コンパウンドカラーペレット、顆粒状カラーペレット等があるが、マスターバッチペレットを使用するマスターバッチ法がコスト、作業場の汚染防止等の点で好ましい。特公昭 4 0 - 2 6 1 9 6 号公報では有機溶媒に溶解した重合体の溶液中にカーボンブラックを分離させて、重合体-カーボンブラックのマスターバッチをつくる方法が、特公昭 4 3 - 1 0 3 6 2 号にはカーボンブラックをポリエチレン樹脂に分散してマスターバッチをつくる方法が記載されている。カーボンブラックの他に有効な遮光物質としては（株）誠文堂新光社発行 顔料便覧 1 7 5 ~ 2 4 9 頁に記載の各種顔料が好ましい。

【 0 1 4 3 】

本発明に係る遮光リーダにはこの他に帯電防止剤、滑剤、酸化防止剤、可塑剤等の各種添加剤を添加することが可能である。

【 0 1 4 4 】

遮光リーダとロール状熱現像感光材料の間に生じる放電を防止するため、帯状熱現像感光材料と接する遮光リーダの面の表面比抵抗率は $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{13} \Omega$ であることが好ましい。 $1 \times 10^5 \Omega$ 未満の場合は金属粉、金属層等を入れなければならない費用が掛かり好ましくない。又、添加剤の場合は表面に添加剤がしみ出して来て好ましくない。 $1 \times 10^{13} \Omega$ を越えた場合は帯電防止効果が無く好ましくない。尚、表面比抵抗率の測定は J I S K 6 9 1 1 に記載の方法に準じて（株）川口電機製テラオームメーターを使用して測定することができる。

【 0 1 4 5 】

遮光リーダ 2 の表面比抵抗率を本発明の範囲にするための手段としては帯電防止剤を用いることが好ましい。使用する帯電防止剤としては、例えば特開昭 6 2 - 2 8 6 0 4 2 号、特開 2 0 0 0 - 9 8 5 4 5 に記載の帯電防止剤を含むことが好ましく、好ましい帯電防止剤としては、各種界面活性剤を用いることができる。例えば、非イオン界面活性剤の代表例を以下に示す。ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪族アルコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪族アミン、ソルビタンモノ脂肪酸エステル、脂肪酸ベンタエリスリット、脂肪アルコールのエチレンオキサイド付加物、脂肪酸のエチレンオキサイド付加物、脂肪酸アミノまたは脂肪酸アミドのエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールのエチレンオキサイド付加物、アルキルナフトールのエチレンオキサイド付加物、多価アルコールの部分的脂肪酸エステルのエチレンオキサイド付加物、ポリオキシエチレンアルキルアマイド、アルキルアミン誘導体、その他特公昭 6 3 - 2 6 6 9 7 号に記載の各種非イオン帯電防止剤等。アニオン界面活性剤の代表例を以下に示す。リシノレイン酸硫酸エステルソーダ塩、各種脂肪酸金属塩、シリノレイン酸エステル硫酸エステルソーダ塩、硫酸化オレイン酸エチルアニリン、オレフィンの硫酸エステル塩類、オレイルアルコール硫酸エステルソーダ塩、アルキル硫酸エステル塩、脂肪酸エチルスルホン酸塩、アルキルサルフェート、アルキルホスフェート、アルキルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、コハク酸エステルスルホン酸塩、リン酸エステル塩等。陽イオン界面活性剤の代表例を以下に示す。第 1 級アミン塩、第 3 級アミン塩、第 4 級アンモニウム塩、トリアルキルベンジルアンモニウム塩、ピリジン誘導体等両性界面活性剤が挙げられる。また、プラスチックデータハンドブック（KK 工業調査会 1 9 8 4 年 4 月 5 日発行）の 7 7 6 ~ 7 7 8 頁に開示された各種帯電防止剤等から種類や添加量を選択して用いることが可能である。

【 0 1 4 6 】

以上の界面活性剤の中で写真性及び人身に与える悪影響が小さく、スタチックマーク防止効果が大きいので、非イオン（ノニオン）系界面活性剤を帯電防止剤として用いることが特に好ましい。

【 0 1 4 7 】

帯電防止剤の含有量は、0.01～20質量％が好ましく、0.05～10質量％がより好ましく、0.10～1.0質量％が最も好ましい。含有量が0.01質量％未満であると、添加効果がなく、混練経費が増すだけである。また、合計含有量が20質量％を越えると、増量効果がなく、コストアップとなるだけである。さらに、経時するとブリードアウト量が多くなり、写真感光材料用包装材料の表面がベトつく様になり好ましくない。又、これら帯電防止剤を添加する方法は特に限定はないが、遮光リーダ2に練り込むことが好ましく、例えばコンバーテック1992.7 59～61頁に記載の方法で可能である。

【 0 1 4 8 】

遮光リーダ2の帯電を抑える他の手段としては遮光リーダ2の表面粗さを変える事によっても可能である。例えば、遮光リーダ2の表面粗さを5～100 μ m（最大高さ）、好ましくは10～30 μ m（最大高さ）の範囲にすること事で可能である。最大高さ5 μ m未満では帯電防止の効果が無く、最大高さ100 μ mをこえた場合は、薄い部分が生じ遮光性が無くなるため好ましくない。遮光リーダ2の表面粗さを5～100 μ m（最大高さ）に加工する方法としては特に限定はなく、例えばプラスチック加工技術ハンドブック 日刊工業新聞社 836～854頁に記載の方法により加工することが出来る。表面粗さは、J I S B 0 6 0 1に規定されている最大高さ（R_y）を表しており、（株）東京精密製測定機サーフコムを使用し、J I S B 0 6 0 1に記載の測定方法に準じて測定することができる。

【 0 1 4 9 】

滑剤としては、公知の各種滑剤を使用することができる。例えばシリコン系、オレイン酸アミド系、エルカ酸アミド系、ステアリン酸アミド系、ビス脂肪酸アミド系、アルキルアミン系、炭化水素系、脂肪酸系、エステル系、金属石鹸系等があり、これらはそれぞれ各社より各種滑剤が市販されてしる。この滑剤の添

加量は、0.03～2質量%であることが好ましい。

【0150】

酸化防止剤を、ブツやフィッシュアイ発生防止と着色故障等を防止するために添加することが好ましい。この酸化防止剤についても公知のものが使用できる。例えばフェノール系、ケトンアミン縮合系、アリルアミン系、イミダゾール系、ホスファイト系、チオ尿素系、硫黄系、燐系、チオエーテル系、金属不活性化剤等があり、特に好ましい酸化防止剤はフェノール系の酸化防止剤であり、市販品としてはチバガイギー社のイルガノックス各種と住友化学（株）のSumilizer BHT, Sumilizer BH-76, Sumilizer WX-R, Sumilizer BP-101等である。また、低揮発性の高分子量フェノール型酸化防止剤（商品名 Irganox 1010, Irganox 1076, Topanol CA, Ionox 330等）、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオプロピオネート、ジアルキルフォスフェート等の少なくとも1種、特に少なくとも2種を併用するのが効果的である。

【0151】

フェノール系酸化防止剤と燐系酸化防止剤と併用すると酸化防止剤効果が特に優れたものになるので好ましい。添加量は例えば、ポリオレフィン系樹脂接着剤層や遮光性ポリオレフィン系樹脂フィルムに添加する場合、約0.003～約2.0質量%である。添加量が約0.003質量%未満では添加効果がほとんどない。一方、添加量が約2.0質量%を越えると酸化、還元作用を利用する写真フィルムに悪影響があり写真性能に異常が発生する場合がある。このため酸化防止剤は着色故障やブツやフィッシュアイが発生しない最少量を添加するようにすることが好ましい。

【0152】

その他プラスチックデータハンドブック（KK工業調査会発行）の794～799頁に開示された各種酸化防止剤やプラスチック添加剤データ集（KK化学工業社発行）の327～329頁に開示された各種酸化防止剤やPLASTICS AGE ENCYCLOPEDIA 進歩編 1986（KKプラスチック・エージ社発行）の211～212頁に開示された各種酸化防止剤等を選択して

用いることが可能である。

【 0 1 5 3 】

可塑剤としては、例えばタル酸エステル、グリコールエステル、脂肪酸エステル、リン酸エステル等が使用可能である。

【 0 1 5 4 】

本発明に係るコアの含水率としては4質量%以下であることが好ましく、更に0質量%を越え4質量%以下であることが好ましい。又、熱現像感光材料に対してカブリ等の悪影響を及ぼすものでなければ特に限定されるものではない。含水率は、カール・フィッシャー法により測定し求めた値である。

【 0 1 5 5 】

コアの材料としてはパルプ、各種プラスチック、アルミニウム、鉄等が挙げられるが、厚手のパルプや各種プラスチックが価格、取り扱い性の点から好ましい。更に、パルプに合成樹脂（塩化ビニリデン等）を内側や外側にコーティングしたのもも好適に使用できる。

【 0 1 5 6 】

コアの材料としてパルプ、合成樹脂（塩化ビニリデン等）を内側や外側にコーティングしたパルプ、各種プラスチック等を使用したコアの含水率を0～4質量%にする方法の一例としては、80℃で1時間加熱する方法が挙げられる。

【 0 1 5 7 】

本発明の包装体の製造方法の一例を図1に示される明室装填型の包装体の場合で説明する。

【 0 1 5 8 】

巻き取り工程の環境が絶対湿度で $5 \sim 15 \text{ g/m}^2$ 、温度が $10 \sim 30^\circ\text{C}$ で製造された本発明の帯状の熱現像感光材料を、含水率が4質量%以下のコアに巻き取りロール状熱現像感光材料とし、先端部にロール状熱現像感光材料より幅が広い水蒸気透過度が $5 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ ($40^\circ\text{C} \cdot 90\% \text{ RH}$) 以下の遮光リーダをテープで接合する。

【 0 1 5 9 】

この後、ロール状熱現像感光材料の両端にロール状熱現像感光材料の巻き径よ

りも大きなフランジ部材を取り付け、遮光リーダに張力を掛けながらロール状熱現像感光材料に巻き回すことで遮光リーダの両端部がフランジ部材の周縁部を覆い被せられ、明室装填型の包装体が作製される。この時、包装工程の環境は、絶対湿度を $5 \sim 15 \text{ g/m}^2$ 、温度を $10 \sim 30^\circ\text{C}$ にすることが好ましい。絶対湿度が 5 g/m^2 未満の場合は、熱現像感光材料の含水量が少なく現像性が劣化して、画像濃度の低下が発生顕著となる場合がある。 15 g/m^2 を超えた場合、熱現像感光材料の含水量が過剰となり画像部がかぶり易くなる場合がある。温度も 10°C 未満の場合は、絶対湿度を 5 g/m^2 以上とすることが難しくなり、熱現像感光材料の含水量が足りなくなる場合がある。 30°C を越えた場合は、感光層内で銀の還元反応が起こり易くなり、使用前のロール状熱現像感光材料の保存性を劣化させる場合がある。

【 0 1 6 0 】

これら包装工程の環境は他の形態の包装体を作製する場合でも同じである。

図 1 に示したフランジ部材は、射出成形、真空成形、圧空成形ができ、J I S K - 7 2 0 3 に準拠して求めた、曲げ強さが少なくとも $250 \times 9.8 \text{ N}$ の熱可塑性樹脂であれば特に限定はなく、例えば P S、A B S、P C、アクリル、P A、P E、P P 等が挙げられる。

【 0 1 6 1 】

曲げ強さが $250 \times 9.8 \text{ N}$ 未満の場合、ロール状熱現像感光材料の外周よりも突出するフランジ部が倒れ易くなって、遮光リーダの種類によってはフランジ部の周縁部の被覆が困難になる場合がある。

【 0 1 6 2 】

フランジ部の厚さは $0.3 \sim 1 \text{ mm}$ が好ましく、より好ましくは $0.4 \sim 0.8 \text{ mm}$ であることが望ましい。厚さが 0.3 mm 未満の場合、熱可塑性樹脂の種類によっては包装体を平面上に置いた場合にフランジ部が倒れ易くなり、ロール状熱現像感光材料に圧が掛かり故障の原因になる危険がある。厚さが 1 mm を越えた場合は、フランジ部材の製造方法によっては、生産性が低下したり、寸法精度を得るのが難しくなったりする場合がある。

【 0 1 6 3 】

本発明の包装体を輸送する時は、外箱に入れることが好ましく、外箱に使用する材料としては特に限定はなく、例えばダンボール、プラスチック等が挙げられる。箱の形態も特に限定はなく、例えば最新紙加工便覧 テッキクタイムス社編 8 2 7 ~ 8 3 1 頁に記載されている様な形態が使用できる。使用ダンボールも収納するロール状熱現像感光材料の大きさに合わせ A フルート、B フルート、E フルートを使用した両面ダンボール、複両面ダンボール、複々両面ダンボールを使用することが可能である。

【 0 1 6 4 】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

【 0 1 6 5 】

実施例 1

〈下引済み P E T 支持体の作製〉

帝人（株）製の 2 軸延伸熱固定済みの厚さ $125\mu\text{m}$ 、幅 1000mm 、長さ 2000m の P E T フィルムの両面に下記に示す条件でプラズマ処理 1 を施し、次いで一方の面に下記の下引塗布液 a - 1 を乾燥膜厚 $0.8\mu\text{m}$ になるように塗設し乾燥させて下引層 A - 1 とし、また反対側の面に下記帯電防止用の下引塗布液 b - 1 を乾燥膜厚 $0.8\mu\text{m}$ になるように塗設し乾燥させて帯電防止加工下引層 B - 1 とした。ついで、それぞれの下引き層表面に下記に示す条件でプラズマ処理 2 を施した。

《プラズマ処理 1、2 条件》

バッチ式の大気圧プラズマ処理装置（イーシー化学（株）製、A P - I - H - 3 4 0）を用いて、高周波出力が 4.5kW 、周波数が 5kHz 、処理時間が 5 秒及びガス条件としてアルゴン、窒素及び水素の体積比をそれぞれ 9 0 %、5 % 及び 5 % で行った。

《下引塗布液 a - 1》

ブチルアクリレート（3 0 質量%）

t - ブチルアクリレート（2 0 質量%）

スチレン（25質量%）
 2-ヒドロキシエチルアクリレート（25質量%）
 の共重合体ラテックス液（固形分30%） 270 g
 ヘキサメチレン-1, 6-ビス（エチレンウレア） 0.8 g
 ポリスチレン微粒子（平均粒径3 μm ） 0.05 g
 コロイダルシリカ（平均粒径90 μm ） 0.1 g
 水で1リットルに仕上げる

《下引塗布液b-1》
 酸化錫（インジウムを0.1質量%ドーブした平均粒子径36 nm） g/m^2
 になる量 0.26 g
 ブチルアクリレート（30質量%）
 スチレン（20質量%）
 グリシジルアクリレート（40質量%）の共重合体ラテックス液（固形分30%） 270 g
 ヘキサメチレン-1, 6-ビス（エチレンウレア） 0.8 g
 水で1リットルに仕上げる

《支持体の熱処理》

上記の下引済み支持体の下引乾燥工程において、支持体を140℃で加熱し、その後徐々に冷却した。その際に $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ の張力で搬送した。

【0166】

〈バックング層面側塗布〉

以下の組成のバックング層塗布液とバックング保護層塗布液を、それぞれ塗布前に準絶対濾過精度20 μm のフィルタを用いて濾過した後、押し出しコーターで前記作製した支持体の帯電防止加工した下引層B-1面上に、合計ウェット膜厚が30 μm になるよう、毎分120 mの速度で同時重層塗布した。同時重層塗布を行う時、バックング層塗布液又はバックング保護層塗布液に表1に記載の条件でポリエチレンイミン化合物を添加し同時重層塗布を行った後、60℃で4分間乾燥を行い、バックング層及びバックング保護層塗布済み支持体を作製し101～114とした。尚、ポリエチレンイミン化合物としてはBASF社製 Lu

pasol WFを使用した。

【0167】

《バックング層塗布液》

メチルエチルケトン	16.4 g/m ²
ポリエステル樹脂 (Bostic社製、Vitel PE2200B)	106 mg/m ²
セルロースアセテートプロピレート (Eastman Chemical社製、CAP504-0.2)	1.0 g/m ²
セルロースアセテートブチレート (Eastman Chemical社製、CAB381-20)	1.0 g/m ²
帯電防止剤 (CH ₃) ₃ SiO-[(CH ₃) ₂ SiO] ₂₀ -[(CH ₃ SiO {CH ₂ CH ₂ CH ₂ O (CH ₂ CH ₂ O) ₁₀ (CH ₂ CH ₂ CH ₂ O) ₁₅ CH ₃ }) ₃₀ -Si (CH ₃) ₃]	10 mg/m ²
フッ素系界面活性剤 F-1 : C ₈ F ₁₇ SO ₃ Li	10 mg/m ²

《バックング層保護層塗布液》

メチルエチルケトン	22 g/m ²
ポリエステル樹脂 (Bostic社製、Vitel PE2200B)	106 mg/m ²
セルロースアセテートプロピレート (Eastman Chemical社製、CAP504-0.2)	1.0 g/m ²
セルロースアセテートブチレート (Eastman Chemical社製、CAB381-20)	1.0 g/m ²
マット材 (富士デビソン社製、サイロイド74 ; 平均粒子サイズ7 μmのシリカ)	17 mg/m ²
帯電防止剤 (CH ₃) ₃ SiO-[(CH ₃) ₂ SiO] ₂₀ -[(CH ₃ SiO {CH ₂ CH ₂ CH ₂ O (CH ₂ CH ₂ O) ₁₀ (CH ₂ CH ₂ CH ₂ O) ₁₅ CH ₃ }) ₃₀ -Si (CH ₃) ₃]	10 mg/m ²
フッ素系界面活性剤 F-1 : C ₈ F ₁₇ SO ₃ Li	10 mg/m ²

〈画像形成層の作製〉

《感光性ハロゲン化銀乳剤Bの調製》

A 1

フェニルカルバモイルゼラチン	88.3 g
化合物(A) (10%メタノール溶液)	10 ml
臭化カリウム	0.32 g
水で5429 mlに仕上げる	

B 1

0.67M硝酸銀水溶液	2635 ml
-------------	---------

C 1

臭化カリウム	51.55 g
沃化カリウム	1.47 g
水で660 mlに仕上げる	

D 1

臭化カリウム	154.9 g
沃化カリウム	4.41 g
塩化イリジウム(1%溶液)	0.93 ml

E 1

0.4M臭化カリウム水溶液	下記銀電位制御量
---------------	----------

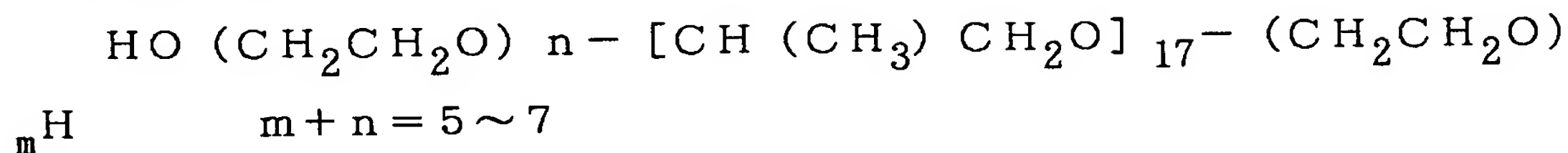
F 1

56%酢酸水溶液	16.0 ml
----------	---------

G 1

無水炭酸ナトリウム	1.72 g
水で151 mlに仕上げる	

化合物(A) :



特公昭58-58288号、同58-58289号の各公報に示される混合攪拌機を用いて溶液A1に溶液B1の1/4量及び溶液C1全量を45℃、銀電位(pAg)を8.09に制御しながら、同時混合法により4分45秒を要して添

加し、核形成を行った。

【0 1 6 8】

7 分間経過後、溶液 B 1 の残り及び溶液 D 1 の全量を、温度 4 5℃、p A g 8 . 0 9 に制御しながら、同時混合法により 1 4 分 1 5 秒かけて添加した。混合中、反応溶液の p H は 5 . 6 であった。

【0 1 6 9】

5 分間攪拌した後、4 0℃に降温し、溶液 F 1 を全量添加し、ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分 2 0 0 0 m l を残し上澄み液を取り除き、水を 1 0 L 加え、攪拌後、再度ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分 1 5 0 0 m l を残し、上澄み液を取り除き、更に水を 1 0 L 加え、攪拌後、ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分 1 5 0 0 m l を残し、上澄み液を取り除いた後、溶液 G 1 を加え、6 0℃に昇温し、更に 1 2 0 分攪拌した。最後に p H が 5 . 8 になるように調整し、銀量 1 モル当たり 1 1 6 1 g になるように水を添加して感光性ハロゲン化銀乳剤 B を得た。得られた感光性ハロゲン化銀乳剤 B のハロゲン化銀粒子は平均粒子サイズが 0 . 0 5 8 μ m、粒子サイズの変動係数が 1 2 %、[1 0 0] 面比率が 9 2 % の立方体沃臭化銀粒子であった。

【0 1 7 0】

《粉末有機銀塩 B の調製》

4 7 2 0 m l の純水にベヘン酸 1 3 0 . 8 g、アラキジン酸 6 7 . 7 g、ステアリン酸 4 3 . 6 g、パルミチン酸 2 . 3 g を 8 0℃で溶解した。次に 1 . 5 M / L の水酸化ナトリウム水溶液 5 4 0 . 2 m l を添加し濃硝酸 6 . 9 m l を加えた後、5 5℃に冷却して脂肪酸ナトリウム溶液を得た。上記の脂肪酸ナトリウム溶液の温度を 5 5℃に保ったまま、3 1 . 7 g の上記の感光性ハロゲン化銀乳剤 B と純水 4 6 5 m l を添加し 5 分間攪拌した。

【0 1 7 1】

次に 1 M / L の硝酸銀溶液 7 0 2 . 6 m l を 2 分間かけて添加し、1 0 分間攪拌し有機銀塩分散物を得た。その後、得られた有機銀塩分散物を水洗容器に移し、脱イオン水を加えて攪拌後、静置させて有機銀塩分散物を浮上分離させ、下方の水溶性塩類を除去した。その後、排水の電導度が 2 μ S / c m になるまで脱イ

オン水による水洗、排水を繰り返し、遠心脱水を実施した後、気流式乾燥機フラッシュジェットドライヤー（株式会社セイシン企業製）を用いて、乾燥機入口熱風温度 75℃ の運転条件により含水率が 0.1% になるまで乾燥して粉末有機銀塩 B を得た。この時、乾燥熱風は大気中の空気を電気ヒーターで加熱したものを使用した。なお、粉末有機銀塩 B の含水率測定には赤外線水分計を使用した。

【 0 1 7 2 】

《予備分散液 B の調製》

ポリビニルブチラール粉末「Butvar B-79」（Monsanto 社製）14.57 g をメチルエチルケトン（以下、MEK と略す）1457 g に溶解し、VMA-GETZMANN 社製「ディゾルバDISPERMAT CA-40M 型攪拌機」により攪拌しながら粉末有機銀塩 B の 500 g を徐々に添加して十分に混合することにより予備分散液 B を調製した。

【 0 1 7 3 】

《感光性乳剤分散液 B の調製》

予備分散液 B をポンプを用いてミル内滞留時間が 10 分間となるように、0.5 mm 径のジルコニアビーズ（東レ製トレセラム）を内容積の 80% 充填したメディア型分散機DISPERMAT SL-C12EX 型（VMA-GETZMANN 社製）に供給し、ミル周速 13 m/s にて分散を行なうことにより感光性乳剤分散液 B を調製した。

【 0 1 7 4 】

《溶液 d の調製》

化合物 P の 0.1 g、化合物 Q の 0.1 g をメタノール 10.1 g に溶解し溶液 d を作製した。

【 0 1 7 5 】

《添加液 a の調製》

107 g の還元剤（例示化合物 A-4）および 4.8 g の 4-メチルフタル酸を MEK 261 g に溶解し添加液 a とした。

【 0 1 7 6 】

《添加液 b の調製》

1 1. 6 g のかぶり防止剤 2 を M E K 1 3 7 g に溶解し添加液 b とした。

【 0 1 7 7 】

《添加液 c の調製》

2 1. 7 g のアルコキシシラン化合物： $C_6H_5-NH-(CH_2)-Si-(OCH_3)_3$ と 4 5 g のかぶり防止剤 3 を 1 5 9 g の M E K に溶解し添加液 c とした。

【 0 1 7 8 】

《添加液 d の調製》

1 m²あたり 0. 1 7 g になる量のフタラジンを 1 m²あたり 2. 7 3 g になる量の M E K に溶解し添加液 d とした。

【 0 1 7 9 】

《画像形成層塗布液 E - 1 の調整》

前記感光性乳剤分散液 B (1 6 4 1 g) および M E K の 5 0 6 g を攪拌しながら 2 1 °C に保温し、かぶり防止剤 1 (1 1. 2 % メタノール溶液) 1 0. 7 5 g を加え、1 時間攪拌した。さらに臭化カルシウム (1 1. 2 % メタノール溶液) 1 3. 6 g を添加して 2 0 分攪拌した。続いて、溶液 d の 1. 3 g を添加して 1 0 分間攪拌した後、増感色素 a を添加して 1 時間攪拌した。その後、温度を 1 3 °C まで降温してさらに 3 0 分攪拌した。1 3 °C に保温したまま、ポリビニルブチラール「B u t v a r B - 7 9」(M o n s a n t o 社製) 3 4 9. 6 g を添加して 3 0 分攪拌した後、5 - メチル - 2 - メルカプトベンズイミダゾール 9 5 m g と、テトラクロロフタル酸 3. 5 g を添加して 3 0 分間攪拌した。その後 1. 2 g の 5 - ニトロインダゾール、0. 4 g の 5 - ニトロベンズイミダゾール及び M E K 2 2 5 g を添加した。更に攪拌を続けながら、添加液 a、添加液 b、添加液 d をそれぞれ 1 4 8. 6 g ずつ、添加液 c を 2 2 5 g 順次添加し攪拌することにより、画像形成層塗布液 E - 1 を得た。

【 0 1 8 0 】

《保護層塗布液の調製》

1 m²あたり M E K 1 5. 9 g を攪拌しながら、セルロースアセテートブチレート (E a s t m a n C h e m i c a l 社製、C A B 1 7 1 - 1 5) : 1. 8

g、ポリメチルメタクリル酸（ローム&ハース社製、パラロイドA-21）：8
5 mg、ベンゾトリアゾール：20 mg、フッ素系界面活性剤F-1： C_8F_{17}
 SO_3Li の13 mg、フッ素系界面活性剤F-2： $C_8F_{17}(CH_2CH_2O)_{22}$
 C_8F_{17} の50 mgを添加し溶解した。次に下記に示すマツト剤分散液1.75
gを添加して攪拌し、保護層塗布液を調製した。

【0181】

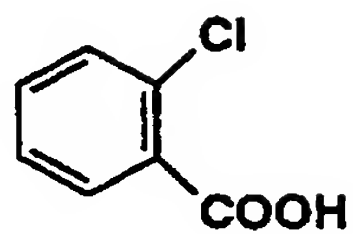
《マツト材分散液の調整》

1 m²当たり1.7 gのMEKに平均粒径3 μmの単分散シリカ50 mgを添
加し、ディゾルバ型ホモジナイザにて8000 rpmで30分間分散し、マツト
材分散液を調整した。

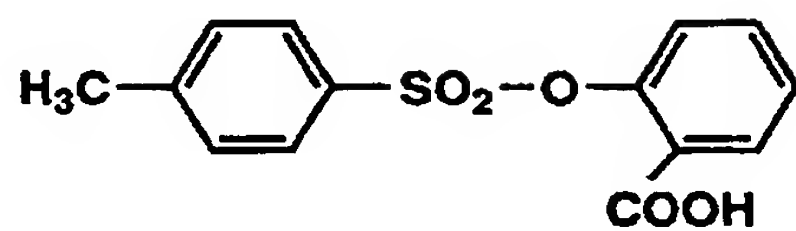
【0182】

【化 1 3】

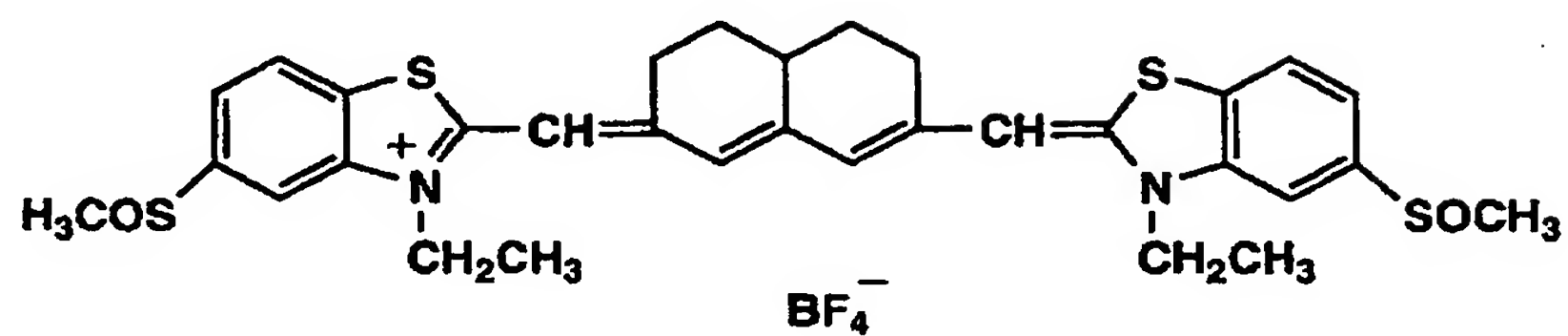
化合物P



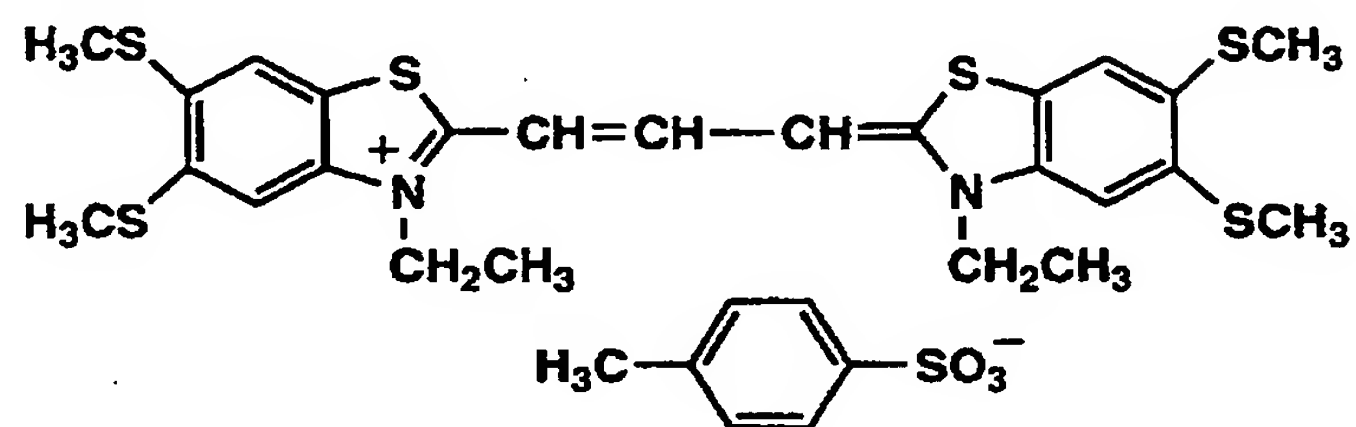
化合物Q



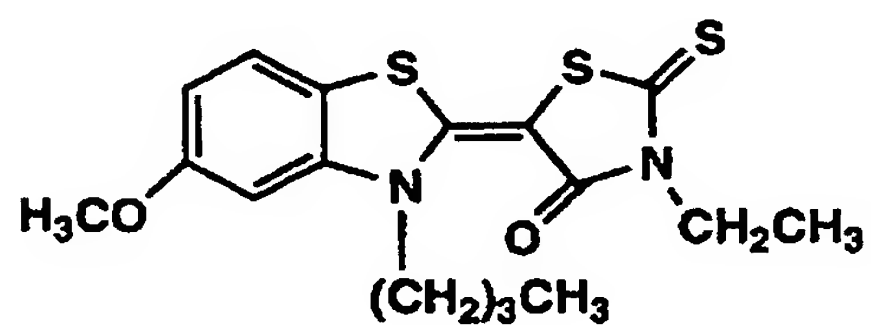
増感色素1



増感色素2



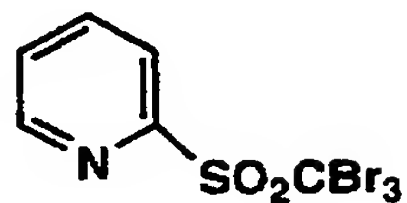
増感色素3



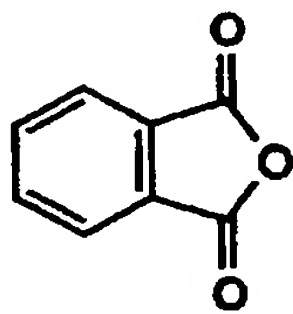
【 0 1 8 3 】

【化 1 4】

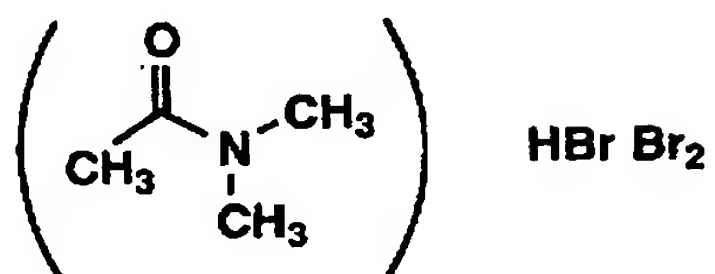
かぶり防止剤2



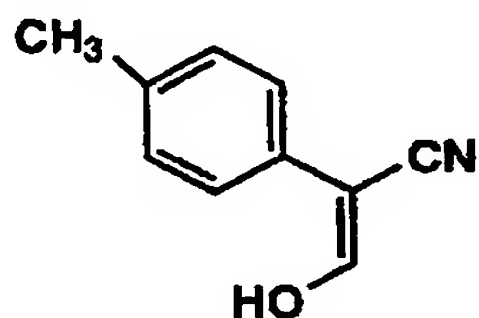
かぶり防止剤3



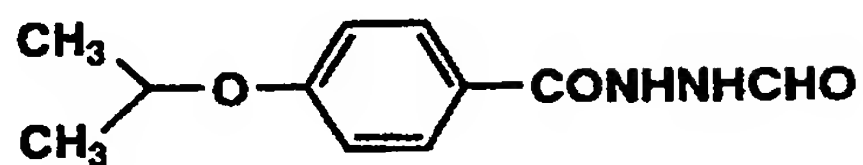
かぶり防止剤1



硬調化剤V-1



硬調化剤H-2



【 0 1 8 4 】

《画像形成層側の塗布》

前記画像形成層塗布液E-1と保護層塗布液の粘度を溶媒の量を調整することにより、それぞれ0.228Pa・s、0.184Pa・sとし、それぞれの塗布液を準絶対濾過精度20μmのフィルタに通して濾過した後、同時重層用のエクストルージョン型ダイコーターを使用し、バックング層及びバックング保護層

塗布済みの各支持体 1 0 1 ~ 1 1 4 の下引層 A - 1 の上に毎分 9 0 m の速度で同時重層塗布した。

【 0 1 8 5 】

同時重層塗布を行う時、画像形成層塗布液 E - 1 と表面保護層塗布液に表 1 に記載の条件でアルコキシシラン化合物を添加し同時重層塗布を行い、その 8 秒後に、乾燥温度 7 5 °C、露点温度 1 0 °C の熱風を用いて 5 分間乾燥後、絶対湿度 8 . 6 g / m³、温度 2 0 °C の環境の巻き取り工程で、張力 1 9 6 N / m (2 0 k g / m) でロール状に巻き取ることにより熱現像感光材料を作製し 1 0 1 ~ 1 1 4 とした。尚、アルコキシシラン化合物としては S - 1 を使用した。

【 0 1 8 6 】

得られた熱現像感光材料の感光層の塗布銀量 1 . 5 g / m²、表面保護層は乾燥膜厚で 2 . 5 μ m であった。

【 0 1 8 7 】

《包装体の作製》

作製した各熱現像感光材料 1 0 1 ~ 1 1 4 を 6 1 c m 幅に断裁加工を行い、図 1 に示す明室装填型の包装体を作製し試料 1 0 1 ~ 1 1 4 とした。尚、遮光リーダーはロール状熱現像感光材料の外周面を 3 回巻き回し作製した。

【 0 1 8 8 】

包装体の内部の絶対湿度の調整は、各熱現像感光材料 1 0 1 ~ 1 1 4 を断裁するとき、温度及び湿度を包装体の内部の絶対湿度に対応して変えた断裁室に各熱現像感光材料 1 0 1 ~ 1 1 4 を一日放置した後断裁することで行った。尚、包装体の作製に使用する、巻き芯、フランジ部材、遮光リーダー紙、接着テープも熱現像感光材料と一緒に放置し使用した。

【 0 1 8 9 】

尚、各包装体を作製するとき次に示す材料を用いた。

巻き芯：厚さ 2 . 0 m m、直径 7 6 m m の紙製を使用した。

【 0 1 9 0 】

フランジ部材：マスターバッチ法によりファーネスカーボンブラックを添加した厚さ 0 . 8 m m のポリスチレン製を使用した。

【 0 1 9 1 】

遮光リーダ：ドライラミネーション法により作製した遮光性の積層フィルム（OPP 80 μm / SiO_x · PET 80 μm / CPP 80 μm ）を使用した。尚、遮光性を付与するために上層のOPP、下層のCPPにマスターバッチ法によりファースカーボンブラックを添加した。水蒸気透過度は、JIS K 7129 - 1992に記載の方法により測定した結果、3.2 g / m² · 24 h（40℃ · 90%RH）であった。

【 0 1 9 2 】

包装体の内部の絶対湿度は、Thermo Recorder TR-72S、及び温湿度センサTR-3110（（株）ティアンドデイ社製）により測定し、絶対湿度と相対湿度から換算して求めた値である。

【 0 1 9 3 】

《評価》

作製した各試料101～114を35℃80%RHの環境で、3日間放置した後に、ウェッジ露光を行い、熱現像処理後、画像評価として最大濃度（Dmax）、最小濃度（Dmin）、網点再現性を測定した結果を表1に示す。尚、最大濃度（Dmax）、最小濃度（Dmin）の評価するための露光、現像処理は各試料を25cm×30cmに切断して23℃、50%RHの条件で780nmの半導体レーザーを有する感光計でウェッジを介して露光した。現像はImation社製フィルムプロセッサーmodel 2771を用い、120℃、48秒の設定で熱現像処理した。その際、露光及び現像は23℃、50%RHに調湿した部屋で行った。

【 0 1 9 4 】

網点再現性を評価するための露光条件としては、理論上5%となる網点を測定値で5%となる出力で露光し、その露光出力値で90%の網点を補正なしで露光した。その他の条件はDmax、Dminの場合と同じ条件で行った。

【 0 1 9 5 】

〈Dmax及びDminの評価〉

Dmax及びDminについては、光学濃度計（X-rite社製）を用いて

熱現像処理後の各試料のDmax部及びDmin部のビジュアルの濃度を測定し、以下の評価ランクにより判定した。

【0196】

Dmaxについては、4.0以上を○とし、4.0未満を×とした。

Dminについては、0.11未満を○とし、0.11以上を×とした。

【0197】

上記評価ランクにおいて、○は合格、×は不合格と判断した。

〈網点再現性の評価〉

網点再現性については、理論上5%となる網点を測定値で5%となる出力で露光し、その露光出力値で90%の網点を露光したときの測定値の網点%を網点再現性として表示した。網点の測定は、光学濃度計（X-rite社製）を用いて熱現像処理後の各試料の網点%を測定し、測定値の網点%を網点再現性として以下の評価ランクにより判定した。網点再現性は90%に近いほど良い。露光条件は補正なしで露光した。

【0198】

網点再現性が $90 \pm 1\%$ を○とし、 $90 \pm 2\%$ を×とした。

上記評価ランクにおいて、○は合格、×は不合格と判断した。

【0199】

【表 1】

試料 No.	ポリエチレンイミン		アルコキシシラン 化合物		包装体の内部の 絶対湿度 (g/m^3)	画像性能			備考
	添加層	添加量 (mg/m^2)	添加層	添加量 (mg/m^2)		D max	D min	網点再現性	
101	無し	—	無し	—	8.6	×	×	×	比較
102	無し	—	C	800	8.6	○	×	×	比較
103	A	30	無し	—	8.6	×	○	×	比較
104	A	1	C	800	8.6	○	○	○	本発明
105	A	30	C	800	8.6	○	○	○	本発明
106	A	50	C	800	8.6	○	○	○	本発明
107	A	80	C	800	8.6	○	○	○	本発明
108	A	100	C	800	8.6	○	○	○	本発明
109	A	30	C	100	8.6	○	○	○	本発明
110	A	30	C	500	8.6	○	○	○	本発明
111	A	30	C	1000	8.6	○	○	○	本発明
112	B	30	C	800	8.6	○	○	○	本発明
113	B	30	D	800	8.6	○	○	○	本発明
114	A	30	D	800	8.6	○	○	○	本発明

Aはバッキング保護層、Bはバッキング層、Cは画像形成層、Dは保護層を示す。

【0 2 0 0】

実施例 2

実施例 1 で作製した熱現像感光材料 1 0 5 を使用し、表 2 に示すように内部の絶対湿度を変化させた他は全て実施例 1 と同じ条件で図 1 に示す明室装填型の包装体を作製し試料 2 0 1 ～ 2 0 5 とした。

【 0 2 0 1 】

包装体の内部の絶対湿度の変化は、包装体の内部の絶対湿度に対応して温度及び湿度を変えた断裁室に各試料 2 0 1 ～ 2 0 5 を一日放置した後断裁することで行った。

【 0 2 0 2 】

〈評価〉

作製した各試料 2 0 1 ～ 2 0 5 を実施例 1 と同じ方法で評価を行い、結果を表 2 に示す。

【 0 2 0 3 】

【表 2】

試料 No.	ポリエチレンイミン		アルコキシシラン 化合物		包装体の内部の 絶対湿度 (g/m^3)	画像性能			備考
	添加層	添加量 (mg/m^2)	添加層	添加量 (mg/m^2)		D max	D min	網点再現性	
201	A	30	C	800	3	X	○	X	比較
202	A	30	C	800	4	○	○	○	本発明
203	A	30	C	800	10	○	○	○	本発明
204	A	30	C	800	17	○	○	○	本発明
205	A	30	C	800	18	○	X	X	比較

Aはバッキング保護層、Bはバッキング層、Cは画像形成層、Dは保護層を示す。

【 0 2 0 4 】
実施例 3

〈バックング層面側塗布〉

実施例 1 で作製した下引き層塗布済みの支持体を使用し、バックング層面側を塗布するとき、バックング層塗布液又はバックング保護層塗布液に表 3 に記載の条件でポリエチレンイミン化合物及びアルコキシシラン化合物を添加した他は全て実施例 1 と同じ条件で同時重層塗布を行い、バックング層及びバックング保護層塗布済み支持体 3 0 1 ~ 3 1 1 とした。尚、ポリエチレンイミン化合物としては B A S F 社製 L u p a s o l W F を使用し、アルコキシシラン化合物としては S - 1 を使用した

《画像形成層側の塗布》

準備した各支持体 3 0 1 ~ 3 1 1 の下引層 A - 1 の上に、アルコキシシラン化合物を添加をしない他は全て実施例 1 と同じ条件で、実施例 1 に示した画像形成層塗布液 E - 1 と保護層塗布液を用い画像形成層側の塗布した後、実施例 1 と同じ巻き取り条件で巻き取り、熱現像感光材料 3 0 1 ~ 3 1 1 とした。

【 0 2 0 5 】

《包装体の作製》

作製した各熱現像感光材料 3 0 1 ~ 3 1 1 を 6 1 c m 幅に断裁加工を行い、図 1 に示す明室装填型の包装体を、内部の絶対湿度を 8.6 g/m^3 にした以外は全て実施例 1 と同じ条件で作製し、試料 3 0 1 ~ 3 1 1 とした。

【 0 2 0 6 】

〈評価〉

作製した各試料 3 0 1 ~ 3 1 1 を実施例 1 と同じ方法で評価を行い結果を表 3 に示す。

【 0 2 0 7 】

【表 3】

試料 No.	ポリエチレンイミン		アルコキシシラン 化合物		包装体の内部の 絶対湿度 (g/m^3)	画像性能		
	添加層	添加量 (mg/m^2)	添加層	添加量 (mg/m^2)		D max	D min	網点再現性
301	A	40	A	100	8.6	○	○	○
302	A	40	A	400	8.6	○	○	○
303	A	40	A	800	8.6	○	○	○
304	A	40	A	1000	8.6	○	○	○
305	A	30	B	800	8.6	○	○	○
306	B	30	A	800	8.6	○	○	○
307	B	1	B	800	8.6	○	○	○
308	B	10	B	800	8.6	○	○	○
309	B	50	B	800	8.6	○	○	○
310	B	70	B	800	8.6	○	○	○
311	B	100	B	800	8.6	○	○	○

Aはバックング保護層、Bはバックング層を示す。

【0 2 0 8】

実施例 4

＜バックング層面側塗布＞

実施例 1 で作製した下引き層塗布済みの支持体を使用し、ポリエチレンイミン化合物の添加を行わない他は全て実施例 1 と同じ条件でバックング層及びバック

ング保護層塗布済み支持体を作製した。

【0209】

《画像形成層側の塗布》

準備したバックング層及びバックング保護層塗布済み支持体の下引層A-1の上に、画像形成層塗布液E-1と表面保護層塗布液に表4に記載の条件でアルコキシシラン化合物及びポリエチレンイミン化合物を添加した他は実施例1と同じ条件で同時重層塗布を行い、画像形成層側の塗布した後、実施例1と同じ巻き取り条件で巻き取り、熱現像感光材料401~412とした。

【0210】

尚、ポリエチレンイミン化合物としてはBASF社製 Lupasol WFを使用し、アルコキシシラン化合物としてはS-1を使用した

《包装体の作製》

作製した各熱現像感光材料401~412を61cm幅に断裁加工を行い、図1に示す明室装填型の包装体を、内部の絶対湿度を8.6g/m³にした以外は全て実施例1と同じ条件で作製し、試料401~412とした。

【0211】

〈評価〉

作製した各試料401~412を実施例1と同じ方法で評価を行い結果を表4に示す。

【0212】

【表 4】

試料 No.	ポリエチレンイミン		アルコキシシラン 化合物		包装体の内部の 絶対湿度 (g/m^3)	画像性能		
	添加層	添加量 (mg/m^2)	添加層	添加量 (mg/m^2)		D max	D min	網点再現性
401	C	1	C	700	8.6	○	○	○
402	C	5	C	700	8.6	○	○	○
403	C	40	C	700	8.6	○	○	○
404	C	60	C	700	8.6	○	○	○
405	C	100	C	700	8.6	○	○	○
406	C	50	D	800	8.6	○	○	○
407	D	50	C	800	8.6	○	○	○
408	D	40	D	100	8.6	○	○	○
409	D	40	D	300	8.6	○	○	○
410	D	40	D	500	8.6	○	○	○
411	D	40	D	800	8.6	○	○	○
412	D	40	D	1000	8.6	○	○	○

Cは画像形成層、Dは保護層を示す。

【 0 2 1 3 】

【発明の効果】

使用前の熱現像感光材料の保存時のカブリ増加、階調変動を押さえた熱現像感光材料とこれらの熱現像感光材料を遮光性のコア芯に巻き回したロール状熱現像感光材料用包装体及び包装体の製造方法を提供することができ、保存が容易にな

り安心して使用することが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

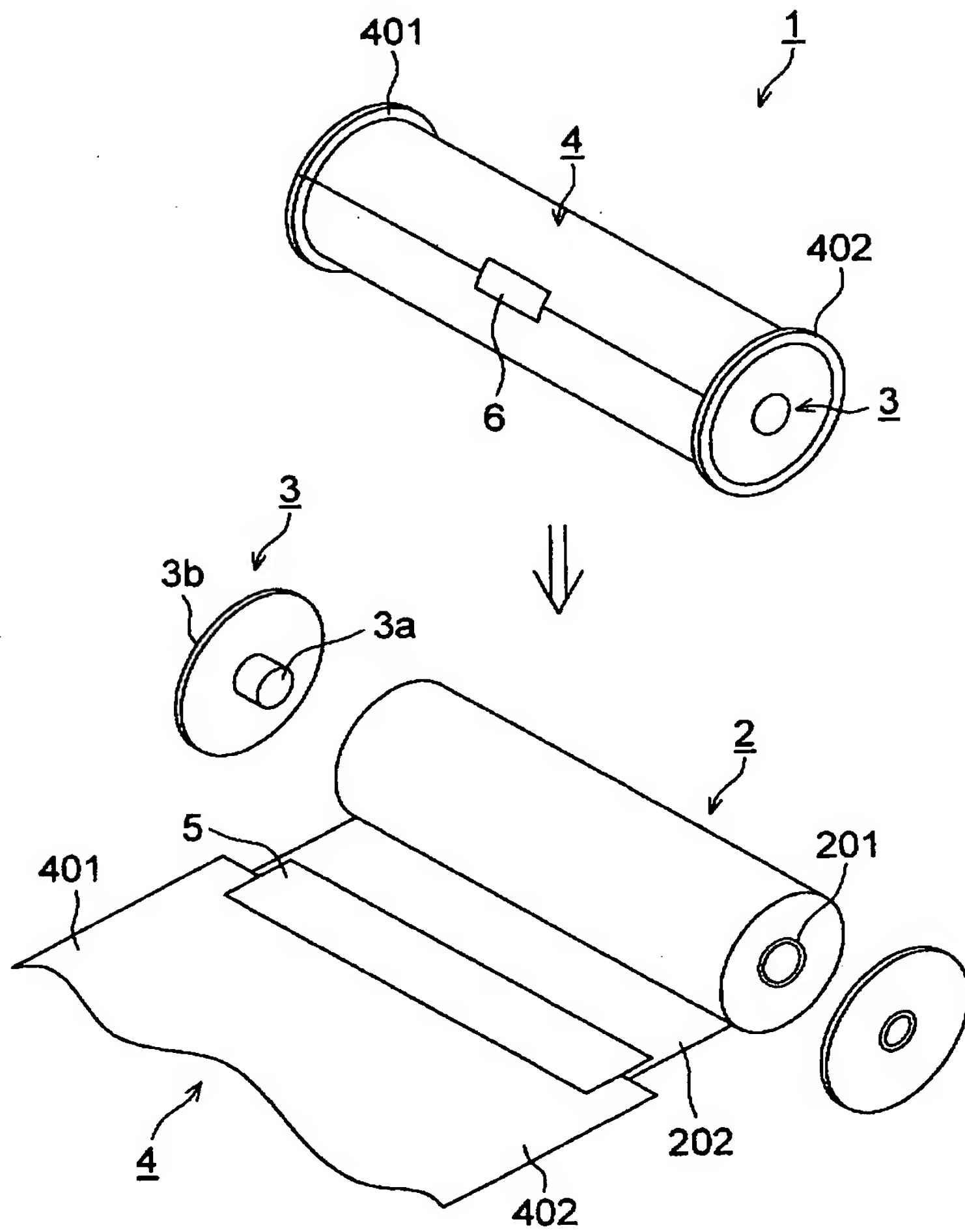
包装体の一例を示す分解概略斜視図である。

【符号の説明】

- 1 包装体
- 2 ロール状熱現像感光材料
- 3 フランジ部材
- 4 遮光リーダ

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 使用前の熱現像感光材料の保存時のカブリ増加、階調変動を押さえた熱現像感光材料とこれらの熱現像感光材料を遮光性のコア芯に巻き回したロール状熱現像感光材料用包装体及び包装体の製造方法の提供。

【解決手段】 支持体上に有機銀粒子、感光性ハロゲン化銀粒子、還元剤及び硬調化剤を含有する熱現像感光材料において、二級または三級アミノ基を有するアルコキシシラン化合物及びポリエチレンイミンを少なくとも1種類含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【選択図】 図 1

特 2 0 0 2 - 2 3 1 1 7 0

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 3 1 1 7 0
受付番号	5 0 2 0 1 1 8 0 4 7 2
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 4 年 8 月 9 日

< 認定情報・付加情報 >
【提出日】

平成 14 年 8 月 8 日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 2 7 0]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
氏 名 コニカ株式会社